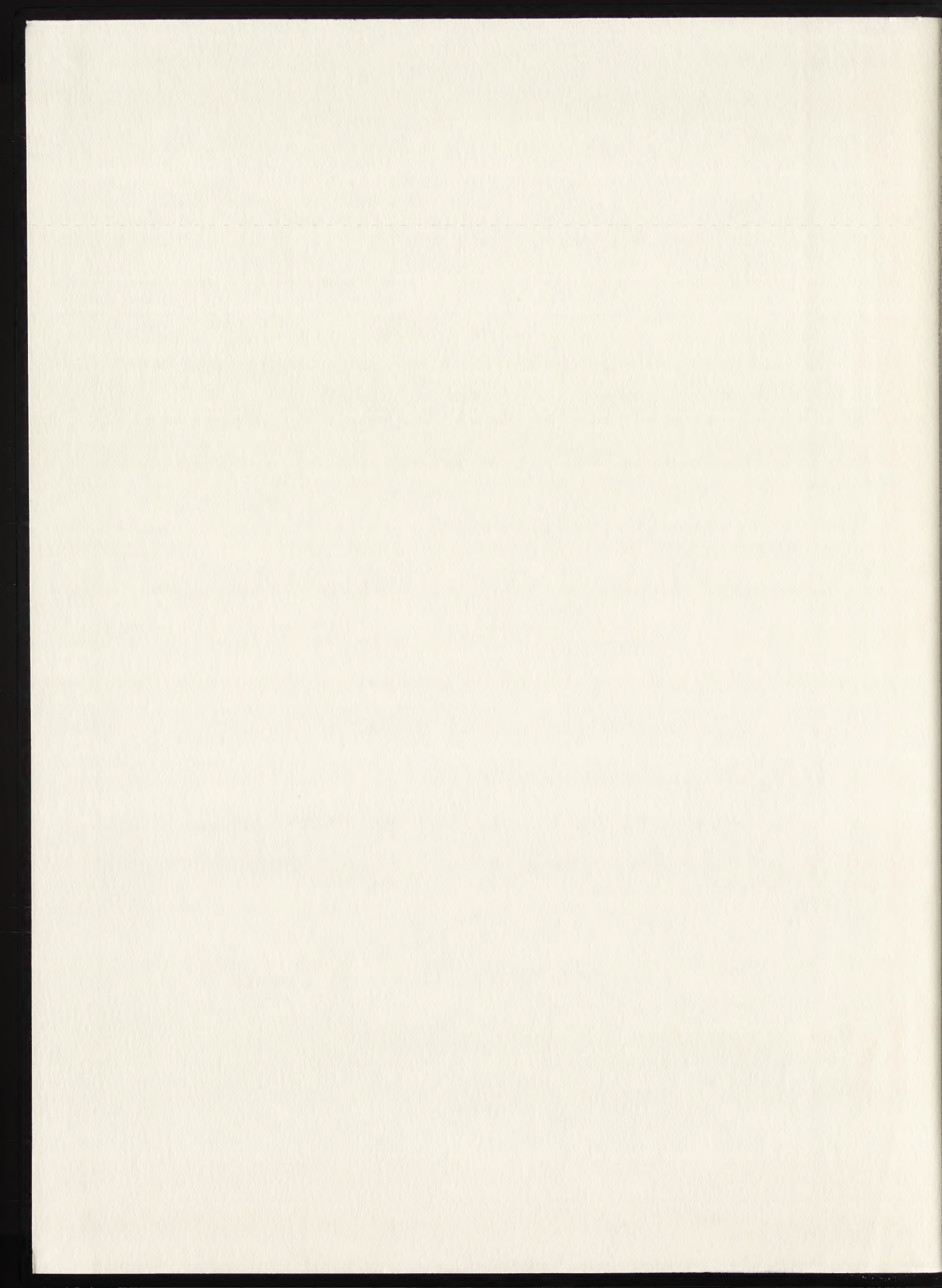




Country for Univer-
sity, Madrid, 1971

2012200

Vol. 21



ICOM
Committee for Conser-
vation, Madrid, 1972

PREPRINTS

VOL. II

N8560
I 60c*
(1972)
V01-2
T.L.

Raffaella Rossi-Manaresi and Carlo A. Rossi, Spectrophotometric Determination of Sulfate in Monument stones.

Josef Riederer, Stone Conservation with Silicate Esters.

Janusz Lehmann, L'Analyse Thermometrique dans la Recherche sur l'Ateration des Pierres dans les monuments.

Prof. Dr. M. Kranz, Application des Nouvelles Methodes de la Microscopie Electronique dans les Recherches Topographiques de la Pierre.

Fielding Ogburn, Elio Passaglia, Harry C. Burnett, Jerome Kruger, and Marion L. Picklesimer, Structural Repair and Surface Restoration of four Twentieth Century Gilded Bronze Equestrian Statues.

Claude Jaton, Alteration Microbiologiques des Pierres.

L. de Nadiailac, Contribution au Traitement de la Pierre.

Monique de Pas et Francoise Flieder, Historique et Perspectives d'Analyse des Encres Noires Manuscrites.

Wilhelm P. Bauer, Manfred Koller, Plaster and Color in the Austro-Italian Architecture around 1670.

D.A. Bodik, Special Scientific-Restoration and Production studios of the Main Architectural-Planning Administration, Executive Committee, Leningrad City Soviet.

S. Barcellona, L. Barcellona Vero, F. Guidobaldi, The Front of S. Giacomo Degli Incurabili Church in Rome: Biological and Chemical Surface Analysis.

Prof. Bohdan L. Marconi, Retouches-- Inpaintings.

L. A. Kouzmitch et L. I. Jachkina, Examen des Proprietes de la Couche Picturale au Cours de la Fixation et sa Remise en Place.

Suzanne Grafin Munster, La retouche dans la restauration de tableau et ses différentes possibilites.

E.H. Van 't Hul-Ehrnreich, P.B. Hallebeek, A new kind of old green copper pigments found.

Josef Riederer, Pigment Analysis with Mineralogical Methods.

E.L. Richter, A Nineteenth Century Collection of Pigments and Painting Materials.

A proposed Punch Card System for Classification of Early Varnish Recipes.

H. Schinzel, The Principles and Theory of Retouching.

Robert L. Feller, Part IV: Reference Standards for Pigments, Paper Fibers, Textile Fibers and Particulate Materials.

R.J. Gettens, Part V: Specimens of Ancient Materials for Technical Study.



Marisa Tabasso Laurenzi, Part III: Collection of Cross-section of Paintings
in Galleries and Other Institutions.

Rutherford J. Gettens, Coordinator, Part I: The reference Materials Working
Party.

P. Cadotin-Bale, Les "Matières" dans les Oeuvres d'Art du 20ème Siècle.







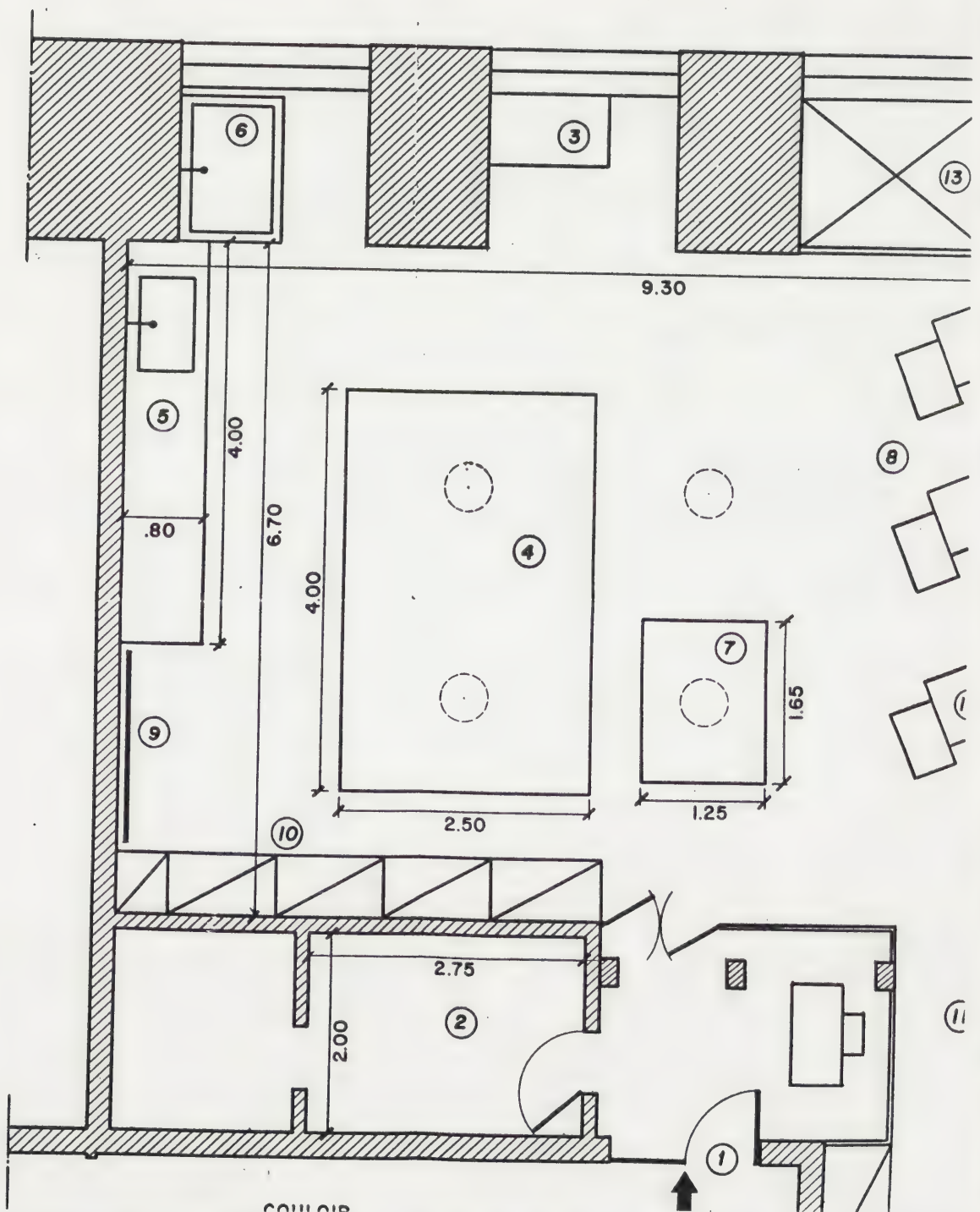
A N E X O S

- 1- Galerías de exposición en el Museo
- 2- Cronograma
- 3- Plan del Laboratorio
- 4- Normas para Estagio.



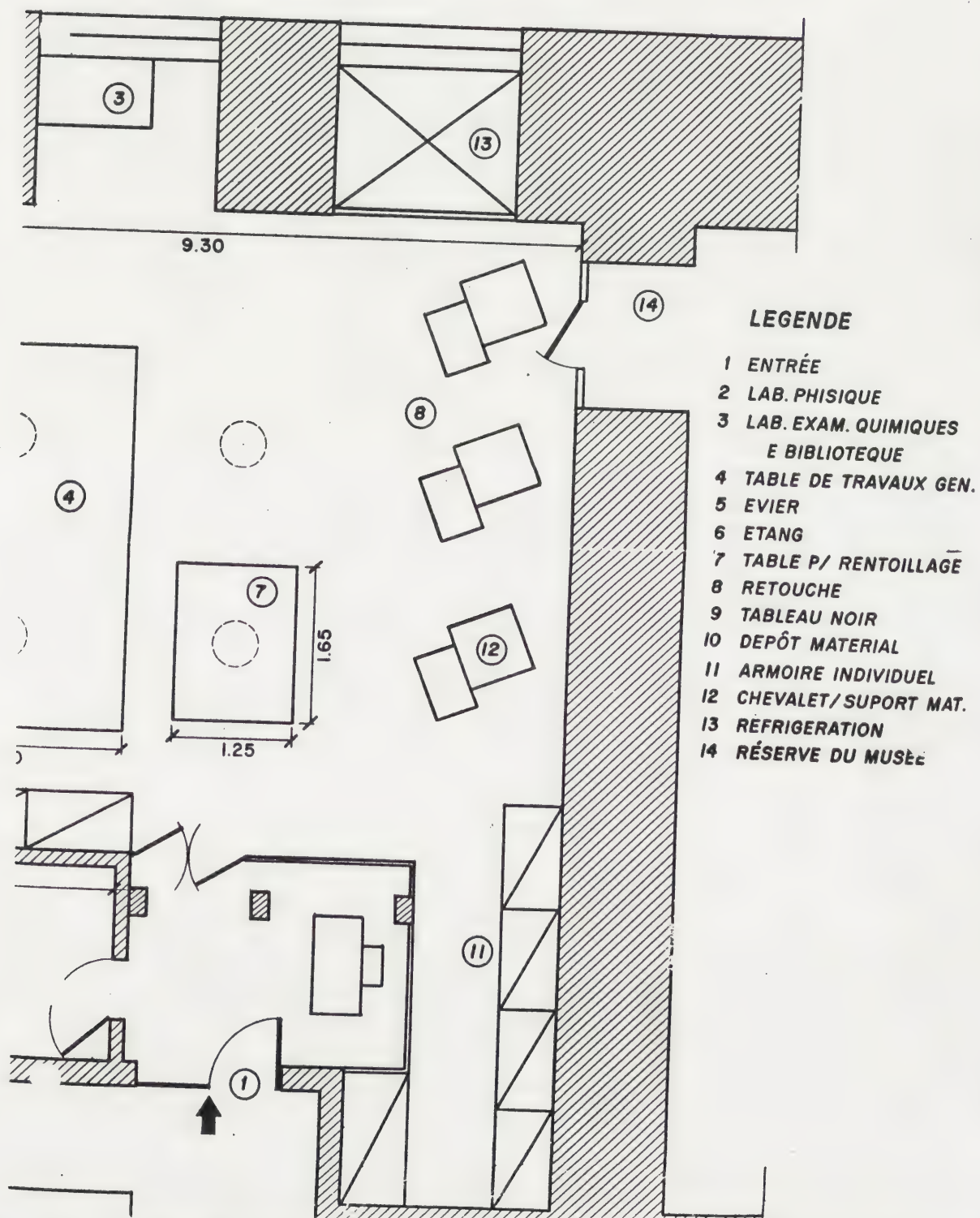
PLANTA DO LABORATÓRIO DE CONSERVAÇÃO E RESTAURO DO M.N.B.A. • RIO DE JANEIRO

Escala 1:50

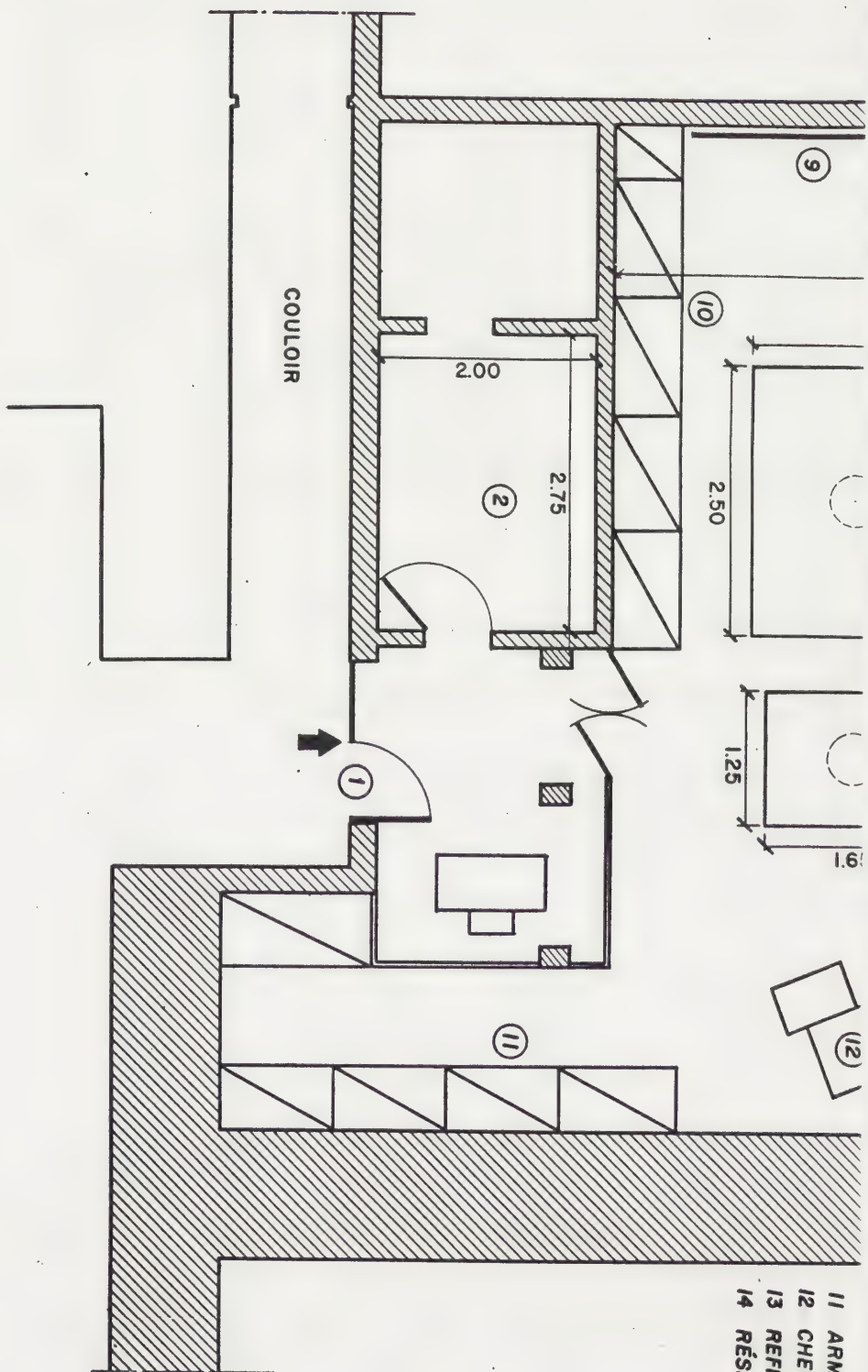




ÓRIO DE CONSERVAÇÃO **.B.A. • RIO DE JANEIRO**





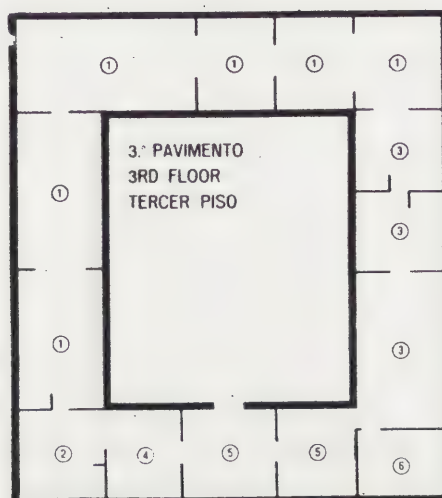
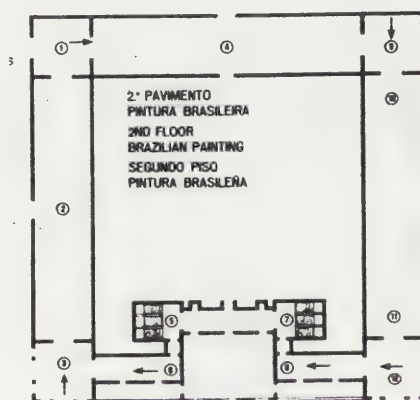


- 11 ARMOIRE INDIVIDUEL
- 12 CHEVALET/SUPPORT MAT
- 13 REFRIGERATION
- 14 RÉSERVE DU MUSÉE



Anexo 1

1- Galerias de Exposição del Museo.





A CRONOGRAMA DE ATIVIDADES INTERNAS DE IMPLANTAÇÃO	
I	INSTALAÇÃO DO LABORATÓRIO
1	Higienização do Espaço
2	Pintura - Paredes e Estrutura Metálica
3	Adaptação do Mobiliário
4	Instalação Elétrica
5	Instalação Hidráulica
6	Instalação Gás
7	Sistema de Escoamento
8	Renovação de ar
II	LABORATÓRIO - APARELHAGEM BÁSICA
1	Equipamento para Exame
2	Equipamento de Precisão
3	Luzes Especiais
4	Raios X
III	TREINAMENTO DO PESSOAL
1	Pessoal Efetivo
2	Pessoal Contratado
3	Regime Estágio
4	Reciclagem
IV	ATIVIDADES TÉCNICAS
1	Contrôle de Condicionamento
2	Conservação
3	Intervenções de natureza complexa
V	DOCUMENTAÇÃO
1	Pesquisa histórica
2	De Intervenção
3	De Anteriormente à Conservação
4	De Durante a Intervenção
5	De Catálogo
6	De Publicações
B CRONOGRAMA DE ATIVIDADES COMPLEMENTARES À IMPLANTAÇÃO	
VI	FILIAÇÃO A INSTITUIÇÕES
1	Nacionais IPHAN
2	Internacionais - C. Int. Roma Unesco
	- C. Latino Americano Unesco
	- I.I.C. IIIC - AG
3	Intercâmbio
VII	ATIVIDADES COMPLEMENTARES
1	1ª Exposição do L.C.R. no M.N.B.A.
2	Seminário Regional de Conservação
3	Seminário Nacional de Conservação
4	Conferências de Especialistas da Unesco
5	Criação do Conselho Técnico de Cons. do M.N.B.A.



LABORATÓRIO DE CONSERVAÇÃO E RESTAURAÇÃO - M.N.B.A. - RIO

[illegible]

IMPLANTAÇÃO

[illegible]



.A. - RIO

[illegible]







SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SULFATE IN MONUMENT STONESRAFFAELLA ROSSI-MANARESI and CARLO A. ROSSI¹

Centro per la Conservazione delle Sculture all'aperto, Bologna, and
Institute of Mineralogy and Petrography, University of Siena. Italy.

It is well known that the deterioration of stone in monuments and sculptures has been greatly accelerated by the presence of sulfur oxides in the air pollution of the modern cities. The reaction of sulfur oxides with stone constituents leads to the production of metallic sulfate, mainly calcium sulfate. Therefore the determination of sulfate is generally carried out whenever studying stone deterioration because it can provide useful information concerning alteration processes.

Relatively few methods for the routine determination of sulfate are reported in literature and often they present some disadvantages. Thus the currently used barium sulfate turbidimetric method presents the well known uncertainties inherent in turbidimetric procedures.

In connection with a recent investigation of the alteration processes of sandstones (1), the method presented in this paper was developed for the spectrophotometric determination of sulfate in water extract of stone samples. It is based upon the stoichiometric reaction of sulfate with benzidine to give the quantitative precipitation of sulfate as benzidine sulfate which is then measured spectrophotometrically.

Color reaction of stoichiometric amounts of benzidine obtained from benzidine sulfate precipitates are reported in literature for obtaining

¹Present address, Institute of Biochemistry, University of Pisa.

8891 113
1983



a colorimetric measure of sulfate (2,3,4,5). On the other hand benzidine has a strong absorption peak in the ultraviolet. The method here reported, based upon the measure of benzidine absorption at 246 nm, is more rapid and sensitive than the benzidine colorimetric methods. The recommended range of sulfate ion per aliquot of water extract to analyse is 15 to 150 μ g but the procedure can be extended to level of sulfate as low as 4 μ g with good results. Therefore the method is very versatile in handling samples of different sulfate concentration. This is the case when analysing water extract of stone samples because monument stones can contain very different amounts of calcium sulfate ranging from few milligrams per 100 g, in sound stone, up to about 50%, in deteriorated stone.

Another point we took into account in developing the present method of sulfate determination concerns the extraction procedure. Very often published papers reporting analysis of "soluble salts" in stone do not indicate the condition of the extraction. Therefore, because of the limited solubility of calcium sulfate, it is not possible to evaluate if the results of different authors are comparable. In other papers the extraction procedure is clearly described but it can allow the dissolution of the total calcium sulfate contained in stone only if the stone itself contains a limited amount of this salt, for instance, no more than 5% in the extraction procedure described by Iñiquez Herrero (6) or no more than 1% in the extraction procedure described by Howard (7).

In our opinion the extraction procedures must be standardized to obtain comparable analytical data concerning "soluble salts" in stone. Regarding the analysis of sulfate we believe that the extraction procedure must allow the dissolution of the total calcium sulfate contained in the stone because this value is the most significant one in connection with the alteration processes. Therefore calcium sulfate solubility must be taken into account when planning the extraction procedure of the stone samples.



EXPERIMENTAL

APPARATUS. A Cary recording spectrophotometer Model 15 was used for obtaining the absorption spectrum of benzidine.

A Zeiss PMQ II spectrophotometer with 1 cm quartz cells was used throughout for the determination of sulfate.

REAGENTS. Reagent grade chemicals and deionized water were used throughout.

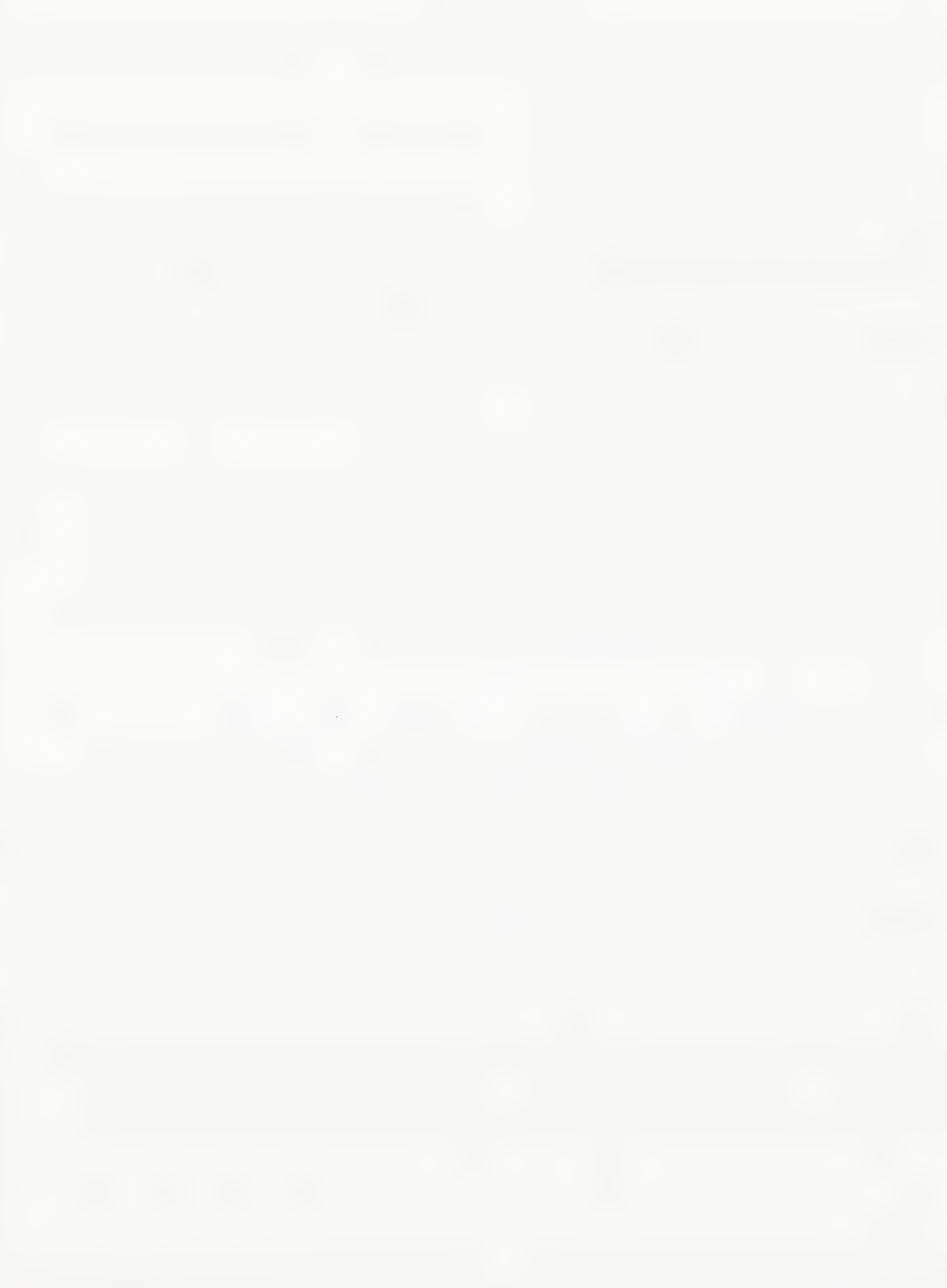
Benzidine hydrochloride reagent. Dissolve 4.0 g of benzidine hydrochloride in a small volume of 0.2 N HCl and dilute to 250 ml with water.

Standard sulfate solutions. Dissolve 0.5437 g of K_2SO_4 in 500 ml of water. This solution contains 600 μg of SO_4^{2-} per ml. Use dilution of this solution to make standard containing 150 μg of SO_4^{2-} per ml.

Standard benzidine solutions. Prepare a $3.12 \times 10^{-3} M$ stock solution by dissolving 0.8028 g of benzidine.2HCl in a liter of 0.2 N HCl (1 ml is equivalent to 300 μg of sulfate ion). Dilutions of this solution were used to obtain the ultraviolet absorption spectrum of benzidine and to control the recovery of benzidine after precipitation as benzidine sulfate.

EXTRACTION PROCEDURE. The stone sample is crushed to a fine powder. An aqueous extract containing between 15 and 1200 μg of sulfate ion per ml is prepared by shaking mechanically for 1 hr a weighted aliquot of the finely divided sample with an adequate amount of water. The preparation is filtered on a Buchner funnel using a No 42 Whatman filter paper.

DETERMINATION OF SULFATE. An aliquot up to 1 ml of the sample extract containing 15-150 μg of sulfate ion is pipetted into a centrifuge tube (having narrowed conical bottom) containing 1 ml of glacial acetic acid and 1 ml of benzidine hydrochloride reagent. Dilute with water to 3 ml if necessary. Mix using a vortex mixer. Then add and mix with 2 ml of 95 per cent ethanol. The tube is allowed to stand at 4°C for a couple of hours to complete precipitation. Centrifuge at 2500 to 3000 rpm per 15 minutes, using swing head rotors.



Remove the liquid completely inverting the tube with one rapid motion and permitting to drain on a filter paper pad for few minutes. The walls of the tube are washed twice with 2 ml of 95 per cent ethanol, avoiding to disturb the tightly packed precipitate. After each washing the tube is recentrifuged for 5 minutes and the supernatant poured off as described above.

The benzidine sulfate precipitate is dissolved with 2 ml of 0.2 N HCl stirring with vortex mixer, and heating at 37°C in a water bath if necessary. 1 ml of the solution is diluted to 20 ml with 0.2 N HCl. Measure the absorbance at 246 nm against 0.2 N HCl. Sulfate ion concentration of the sample extract can be obtained by an appropriate standard curve prepared by treating as described above a suitable series of standard sulfate solutions.

RESULTS

Ultraviolet absorption spectrum of 3.12×10^{-5} M benzidine hydrochloride in 0.2 N HCl, measured against 0.2 N HCl using 1 cm quartz cell, is shown in Figure 1. The spectrum reveals a strong absorption peak at 246 nm. The molar absorptivity at this wavelength is calculated to be 20510.

Conformity to Beer's law is exhibited at 246 nm through the concentration range 1 to 10 μ g of benzidine hydrochloride per ml, corresponding to 0.375 - 3.75 μ g of sulfate ion per ml. Figure 2 shows the good recovery of benzidine after precipitation as benzidine sulfate from standard sulfate solutions, under the condition of the procedure. The accuracy of the method is 1.5% or better.

The development of the method was carried out with sample solutions covering the range 15-150 μ g of sulfate ion. However the molar absorptivity of benzidine of about 20000 will allow to determine down to 20 fold less, if the recovery of benzidine from so small amount of benzidine sulfate precipitate is reasonably good. We have evaluated extension of the procedure to level of sulfate as low as 4 μ g with good results.



DISCUSSION

This method is simple and rapid. It is fairly specific. According to Klein (2), only large quantities of chloride and phosphate can interfere in the precipitation of benzidine sulfate. This precipitation is not complete when chloride is present in amounts such that the weight ratio of chloride to sulfur exceeds 30. Usually this is not the case when sample of sound or deteriorated stones are studied. Therefore this procedure has been found adequate for the problem for which it was developed. The method should also be applicable to many other type of materials with little or no modification.

The necessity to use centrifuge tubes with narrowed conical bottoms should be emphasized. To this purpose the bottom of ordinary glass centrifuge tubes can be narrowed in a flame until the outside diameter of the very tip is 3 mm, keeping attention that the interior walls maintain smooth conical surfaces. It is recommended not to overfreeze the tubes during the precipitation of benzidine sulfate; else the precipitate sticks to the tube walls. When the above precautions are followed the precipitated benzidine sulfate packs tightly by centrifugation and can be easily washed without loss.

The high sensitivity, and the good accuracy of the procedure also in the case of extremely small samples, make the method very versatile in handling samples of different sulfate concentration.

This work was supported by Grant N° 690300 of Italian Consiglio Nazionale delle Ricerche.



LITERATURE CITED

- 1) Rossi-Manaresi, R., Boll.Ist. Centrale del Restauro, (accepted for publication april 1971, in press).
 - 2) Klein, B., Ind.Eng.Chem.,Anal.Ed., 16, 536, (1944).
 - 3) Letonoff, T.V., Reinhold, J.G., J.Biol.Chem., 114, 147, (1936).
 - 4) McKenna, F.E., Templeton, D.H., Natl.Nuclear Energy Ser., Div.VIII, 1, Analytical Chemistry of the Manhattan Project, 303, (1950).
 - 5) St. Lorant, I., Biochem.Z., 289, 425, (1937).
 - 6) Iñiguez Herrero, J., "Altération des calcaires et des grès utilisés dans la construction", Eyrolles, Paris, 1967, p.51.
 - 7) Howard, J.M.H., Chem. and Ind., 688, (1967).
-

Figure 1. Ultraviolet absorption spectrum of benzidine.

Figure 2. Recovery of benzidine after precipitation as benzidine sulfate.



Figure 2

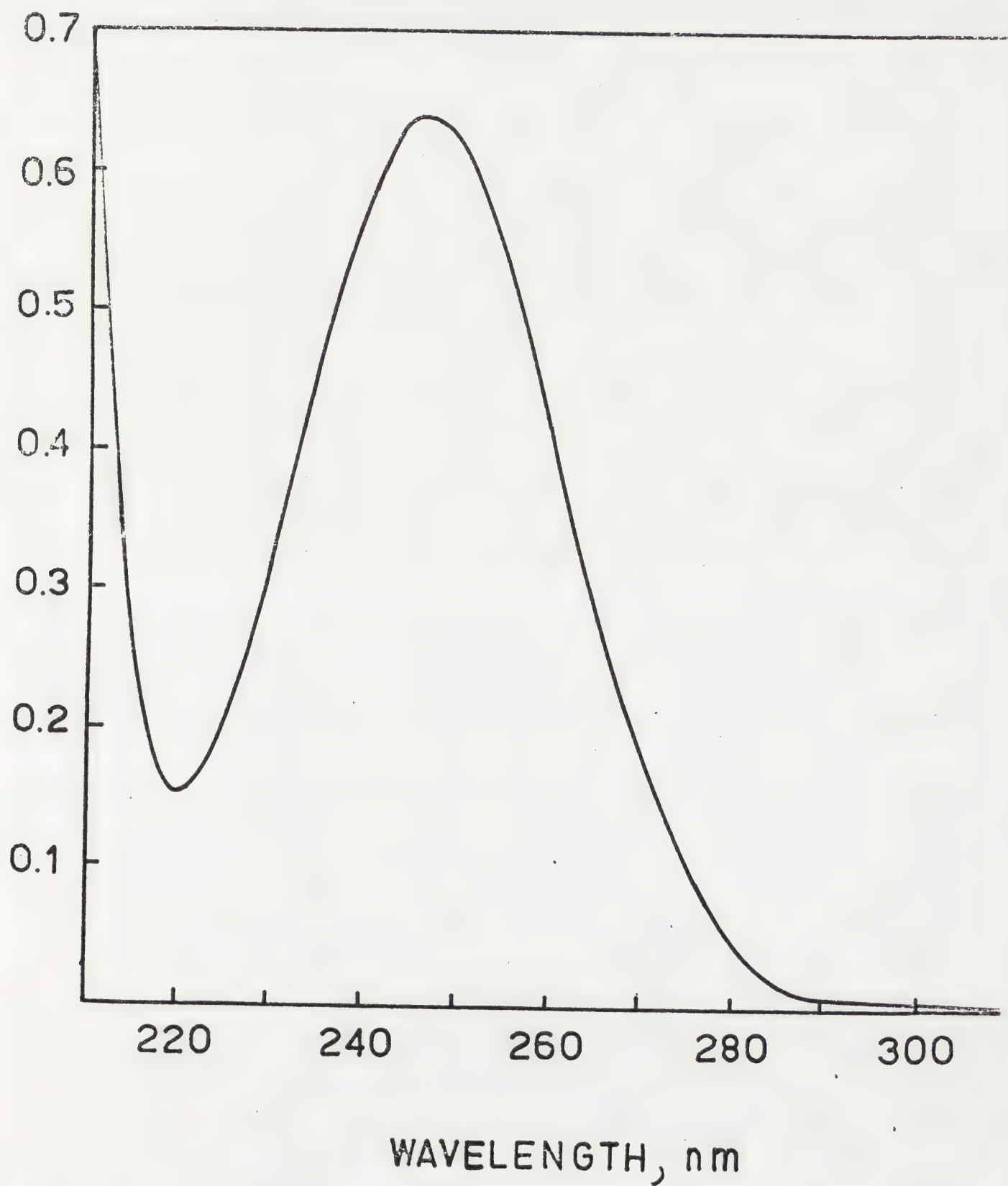
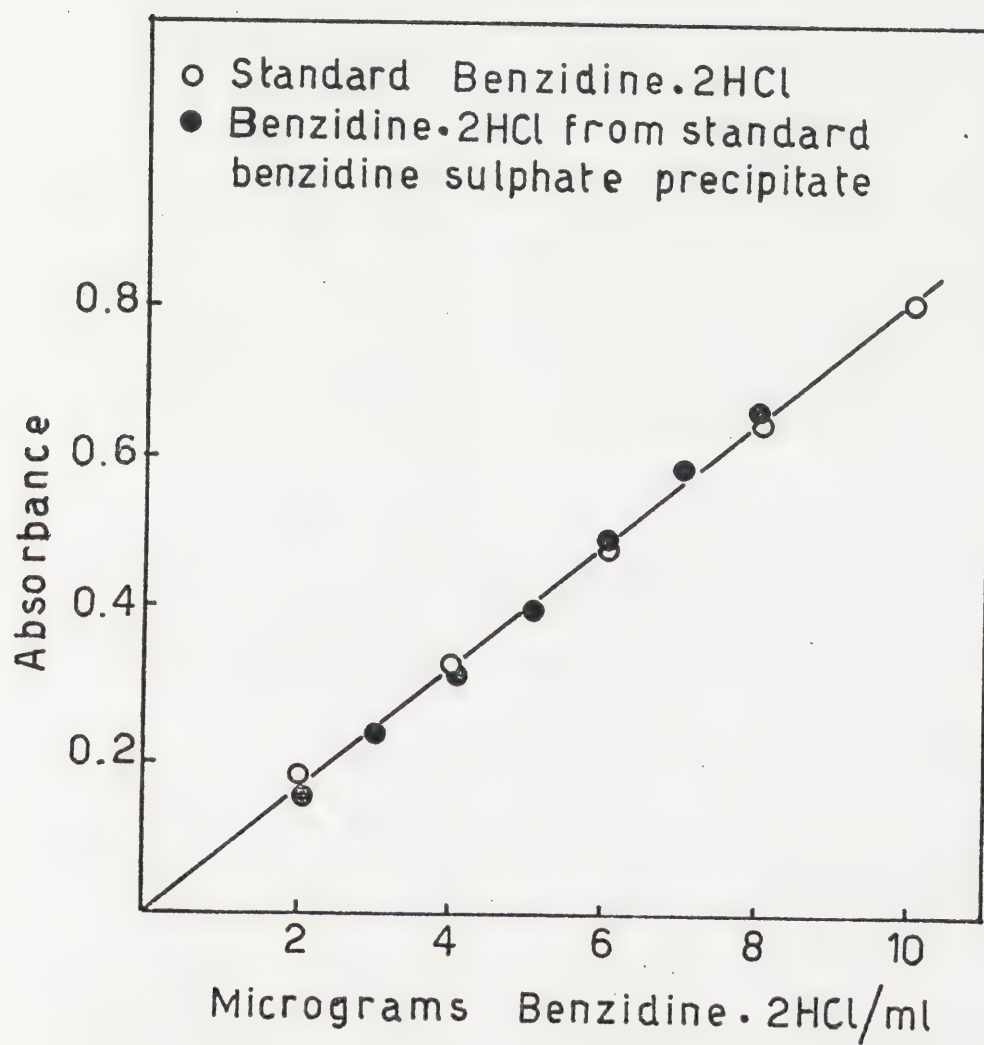




Figure 2









Josef Riederer, Doerner - Institut, München.

STONE CONSERVATION WITH SILICATE ESTERS

During the last years, the amount of silicate esters used for the consolidation of decayed stone considerably has increased. This is due first of all to products, developed by the chemical industry for stone conservation, which are distinguished by an easy application, a long efficacy and no disadvantageous change of the appearance and the petrological properties of the stone.

One of the main advantages of products based on silicate esters is the great depth of impregnation, for they are dissolved in alcohols of a low viscosity. By that there is no danger that thin crusts are formed, which break off, when weathering after some time finds a way to proceed behind the hardened surface.

The second advantage is that no alkalis are brought into the stone, which usually lead to the efflorescence of salts. There is only silica, produced by the decomposition of the silicate ester. The silica fills open spaces and cements the loosened grains of the stone, without diminishing its porosity to a degree less to that of the original unweathered stone.

Another advantage of this method of stone conservation is that silicate esters can be mixed with water-repellent compounds, so that only one treatment is necessary to harden and to protect the stone.

Finally it is possible to repeat the treatment after some time, when the artificial cement of the first treatment has decayed, what happens with any product for stone conservation. Neither the treatment itself nor the decay of the cementing silica in the course of years causes disagreeable alterations of the appearance of the stone.

Accelerated weathering tests and the observation of restored objects show that the duration of stone preservation with silicate



esters is much better than that with other products.

Because of all these advantages of silicate esters for the conservation of decayed stone, it is informative to present our experience with this material, which was used for more than 100 conservations since 1965 in Germany.

First attempts to use organic silica compounds for stone conservation are reported already from 1961, when the Royal Institute of British Architects discussed and approved their application. But their use at that time was not yet possible because of the expensive production of these materials.

From the beginning of this century silicate esters were proposed and patented for almost all purposes where soluble silicates were used since the beginning of the 19th century, for instance for fireprotecting wood or as a medium for pigments used for wall paintings.

A great series of organic silica compounds, like silica-methan, silica-methide, silica-chloroform together with anorganic silica compounds were patented for stone conservation in 1925, July 18th, by de Ros and Barton (British Patent 260 031). Their efficiency is due to the decomposition of the organic compound, forming solid silica as a cementing medium for the loosened grains of decaying stone.

The American Patent 1607762 was given to Laurie for the use of silicate esters for the consolidation of stone. Laurie discussed already the dependence of the success of this treatment from the pH of the solution and he describes damages which occur, when the solution is too acid or too alkaline. Laurie's theoretical considerations are the basis of the process of stone conservation with silicate esters which we use today.

In 1947 Cogen and Setterstrom issued two publications describing the application of ethyl silicate for stone conservation. Another article of Penn also treats this subject at the early time when this method gradually came into use.

Since that time several countries used silicate esters for experiments and restaurations of museum objects and outdoor sculptures. In Cechoslovakia Blasej, 1959, published a process



for stone conservation, using a solution of ethyl silicate in ethanol together with methylethoxisilan as water-repellent compounds and hydrochloric acid as catalyst. As artificial stone for repairs they used a mixture of this solution with pulverized stone and MgO.

Following this prescription from Cechoslovakia in 1965 the monument office of Westfalen - Lippe at Münster restored the renaissance bay of the castle of Burgsteinfurt near Münster which consists of the very soft sandstone from Baumberg. The details of this restoration are published by Schmidt - Thomsen.

This first success lead the Goldschmidt AG to produce a two component material for the purpose of stone conservation. With this product, during the last years, in Germany, especially by the monument offices at München, Münster and Bonn a great number of objects were restored. In Bavaria since 1968 about 50 objects were treated with this product and their condition is regularly surveyed by the Doerner - Institute.

This first, in Germany available commercially produced product is a two component material. The first component contains ethyl silicate as consolidant, methyltriethoxisilan was water-repellent compound, both dissolved in ethanol. The second component contains water for the hydrolysis of the ester and hydrochloric acid as catalyst. From these two components, following the prescription of the producer, three parts of component I are mixed with one part of component II. The solution remains liquid for five days, then it begins to jell. The rate of 3 : 1 is proposed, for this mixture contains only half of the water which is necessary for the complete hydrolysis of the ester. Its entire hydrolysis is due to the water vapour of the air which can penetrate until the end of the process to the interior of the stone.

The whole consolidating reaction is decisively determined by the water which decomposes the ester under formation of cementing silica. If too much water is added the viscosity of the solution would increase and the impregnation would only be superficially. The sensibility of the process against humidity demands an entirely dry stone before the treatment, otherwise the reaction would take place too close to the surface. But on the contrary, it is well possible to add less water, using a rate up to 6 : 1 instead of



3 : 1. A ratio of 6 : 1 is chosen if a solution of a low viscosity is necessary to impregnate dense stones. But then there is the risk that some time passes, until the ester is entirely hydrolized by the water vapour of the air. During that time, ester still dissolved in alcohol may move back to the surface, leading again to the formation of crusts.

The same risk occurs, if in order to obtain a very low viscosity, the mixture of both compounds is diluted with surplus ethanol or acetone. These solvents, evaporating move to the surface and transport not yet hydrolized ester outwards.

This danger that the ester moves back to the surface, as well if ordinary or diluted material is used, can be removed, if the work is done in shadow and not under too elevated temperatures. Then the hydrolysis of the entire silicate ester takes place as deeply as possible.

Another difficulty of this process is the hydrochloric acid, which is used as catalyst and which might cause corrosion on metals, like dowels or clamps, always present on historic objects where stone decays.

That was the reason, why in 1971 a second product was presented by the Bauchemie - Company, following a process which Chvatal has described in detail. For this variation phosphoric acid is used, which is not dangerous for metals and which provokes a more rapid decomposition of the ester, so that there is less danger of its moving back to the surface. This rapid consolidation on the other hand leads to a loss of consolidation, for the silica contracts considerably, if it is formed at such an early moment. This effect which is obvious in a test tube is due to the ethanol, which is not yet entirely evaporated at the time, when the ester is already completely hydrolized. In practice this effect can be neglected, for in the decayed stone there are not great open spaces, but close packed grains, which become cemented by a strong network of silica.

This shrinkage of all types of products based on silicate esters usually is considered by a second impregnation after some time, when the reaction of the first treatment is finished.



The advantage of two applications of the silicate ester is the possibility to vary the properties of the products either by adding a solvent or by varying the rate of compound I to compound II or by using two different products, one with hydrochloric acid and the other with phosphoric acid. The solution for the first treatment is chosen of a low viscosity, which grants a deep impregnation, followed by a second treatment which fills the remaining spaces, forming a resistant surface.

This dependence of the success of a stone conservation using silicate esters from the way they are applied, demands a certain experience on the part of the restorer. The best results in Germany were obtained in those regions, where one kind of sandstone dominates, so that its conservation has become a routine work.

Meanwhile in Germany in 1972 three new products, based on silicate esters are offered by the Wacker - Chemie, the Bau und Silikat - Chemie and the Goldschmidt AG. These products have been developed during the last years, when it was obvious that the principle of using this material for the conservation of stone was right. The competition of five similar products now certainly leads to an essential increase of theoretical considerations and practical experience to the advantage of the conservation of historic monuments.

The application of these commercially available products is easy. When both components are mixed, the solution is ready for use by brushing or spraying. Smaller pieces can be immersed or treated under vacuum. The saturation of the stone is distinctly observable. Surplus solution has to be wiped off, to prevent vitreous layers on the surface.

With silicate esters it is not possible to fix loose parts on the stone. It is more secure to remove all greater parts and thick shells, to consolidate them separately and to fix them again with the aid of any synthetic adhesive.

The alterations of the stone, caused by a treatment with silicate esters is shown by the following values, which were obtained by laboratory tests of the Goldschmidt AG by immersion of unweathered cubes of sandstone.



Time of immersion (min)	1/3	1	5	20	60	100
Absorbed solution (g/m ²)	560	590	660	720	800	900
Depth of impregnation (mm)	1	2	3	4.5	6.5	9
Increase of Compress.mod. (%)	2	4.5	7	10	17	25
Brinell-hardness (kg/mm ²)	17.9	18.5	19.5	20.2	22.2	24.6

For the preservation of a stone treated with an ethyl silicate, which is mixed with the water-repellent methyltriethoxysilan, the absorption of water is an important factor. It is reduced from 13% for the untreated stone to 1% for the treated stone. This water-repellency is already effective if the stone is only impregnated to a depth of 3 mm.

Lukat has published results of cristallization tests on series of different stones, impregnated with several products for stone conservation (ethyl-silicate, soluble silicate (potassium water-glass), synthetic resin, silicone, MOS-process), with the result that all different kinds of stone treated with ethyl silicate resisted longer to this test than all the other products.

Similar results were obtained by the Doerner - Institute, where ten different products were applied on five kinds of sandstones of Southern Germany. These samples were treated and submitted to an accelerated weathering test in a climate chamber. Here too all the samples treated with ethyl silicate showed the best results.

Much more reliable than laboratory tests, where the combined action of various physical, chemical and biological forces, varying considerably in nature from place to place, cannot be simulated almost approximately, are results which can be obtained on treated objects exposed to weathering. This is already possible in Germany, for the first objects were treated in 1965.

Most of the work done during the first years was executed on less important objects, but they too are documented in detail. Since 1969 a great number of more important objects were treated with ethyl silicate. In some places, like for the restoration of the tympanon of the Ritterkapelle at Hasfurt in Northern Bavaria, the



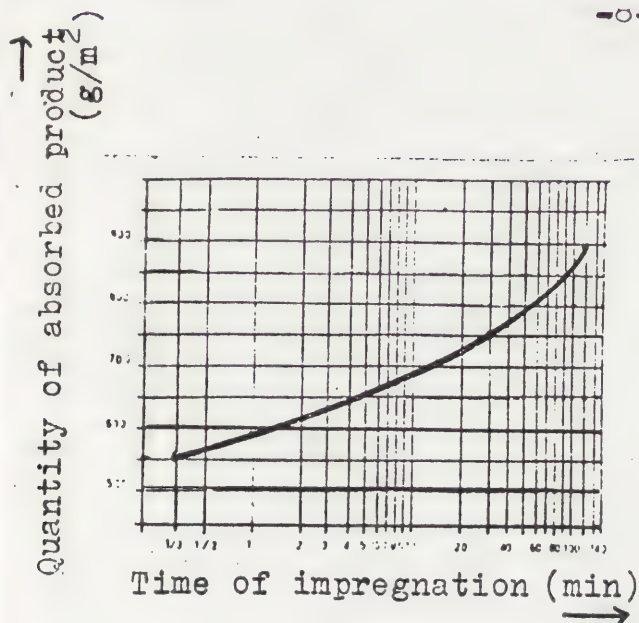
decision for the use of ethylsilicate was pronounced after tests with different materials on less important parts of the object. Tests on the Old Pinacothec in München, which is constructed of a very soft cretacic sandstone and on the cathedral of Konstanz, which is built of a soft tertiary sandstone, showed that ethyl silicate is superior to seven other commonly used products based on other principles of consolidation.

In 1970 the whole facade of the cathedral of Essen was treated with ethyl silicate, where the sandstone had decayed because of its bad quality and to some extent because of the influence of the polluted air in this industrial region. Other important objects treated during the last years with ethyl silicate in Germany are the Extern - Stein reliefs of the 12th century, located in the Teutoburger Wald in Northern Germany, the monument of Roland at Bremen, the facade of the castle at Münster and the 24 Apostles and Prophets at the cathedral of Bamberg. Besides that there are about 100 other objects registered in the perforated card system of the Doerner - Institute and, if they are situated in the southern part of Germany, regularly surveyed by the Doerner - Institute. All these objects are treated with the very product first developed by the Goldschmidt AG. Only tests have been made with the other four products, which are expected to be further improved.

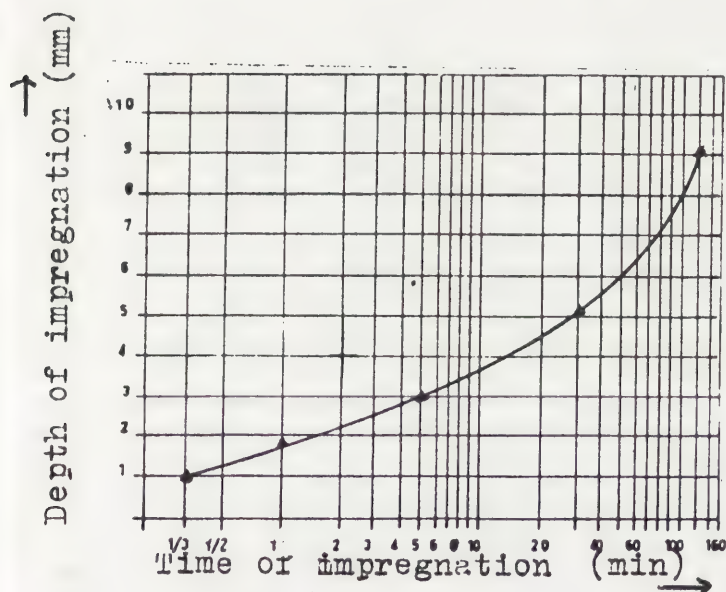
The observation of all these objects, treated with ethyl silicate and compared with the conservation done with products based on other methods, which are much more numerous in Germany, certifies that ethyl silicate stands its test on objects since 1965. There are no objects treated with ethyl silicate where decay has again started. It is sure that after some time decay will start again on these objects, probably after ten or fifteen years under unfavourable conditions, depending on the quality of the stone and its exposure to weathering. But then the treatment can be repeated without difficulty and again without any disadvantageous changes of the appearance of the stone and its petrological properties.

By that, for the problems of the preservation of sculptures and buildings of natural stone in Germany, where to a large extent sandstones were used, silicate ester has proved to be at the actual state of our technical possibilities the most advantageous method.

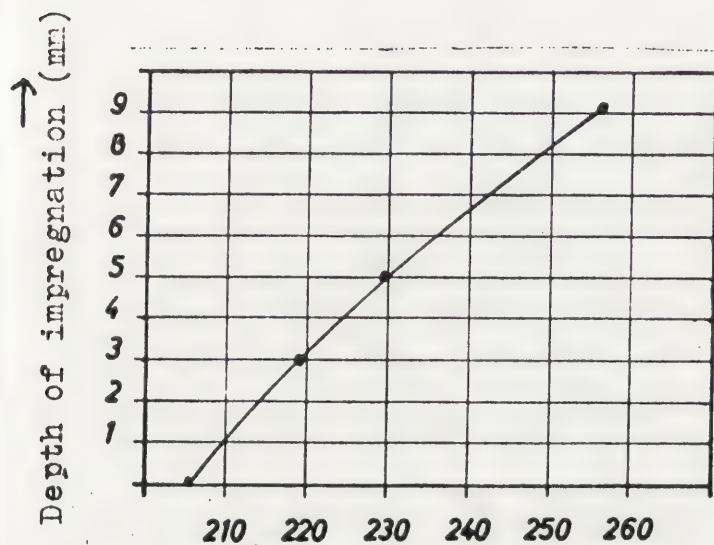




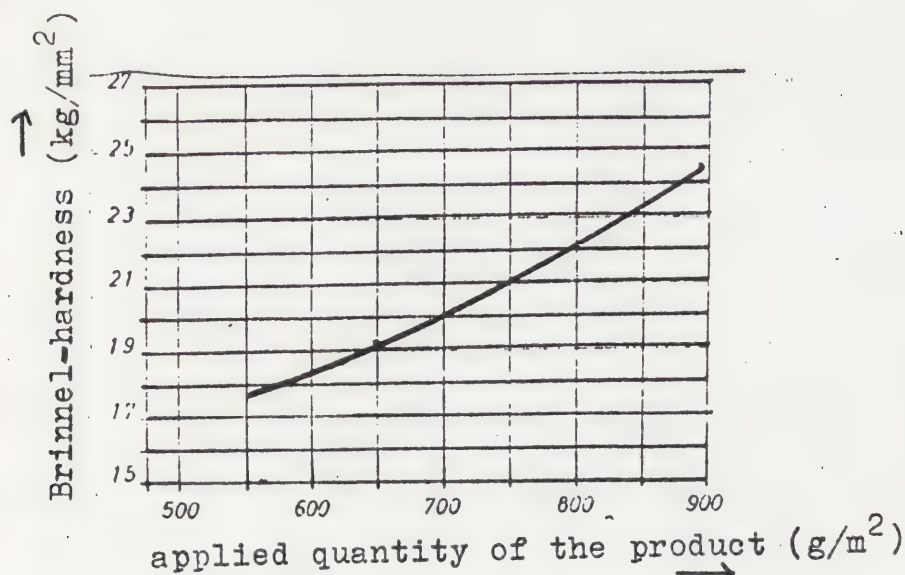
Diagr. 1 Impregnation of sandstone



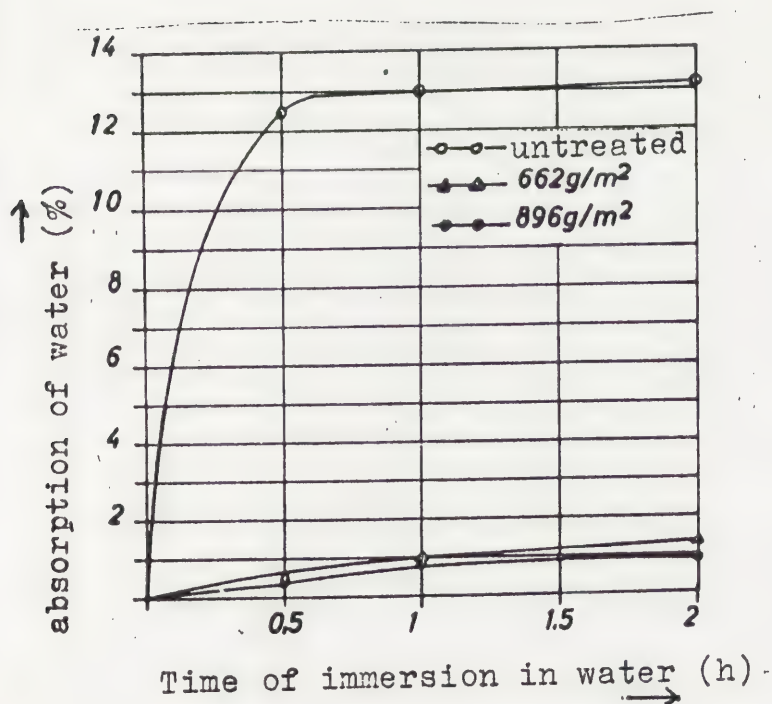
Diagr.2 Impregnation of sandstone







Diagr. 4 Increase of the hardness of sandstone



Diagr.5 Absorption of water by sandstone before and after treatment

Diagr.1 - 5.: Laboratory tests with sandstone treated with ethylsilicate and methyltriethoxisilan by the Goldschmidt AG, Essen.



References:

- BLAZEJ, J.: Use of organosilicate compounds for conservation and restoration of a sandstone parapet on the summer pavilion of the Royal Garden.
Zpravy Pamatkove Pece, 19, pp. 69 - 80, 1959.
- CHVATAL, T.: Moderne Chemie hilft den Bauwerken.
Typewritten manuscript.
- COGAN, H.D. and SETTERSTROM, C.A.: Ethyl silicates.
Ind. Eng. Chem. 39, pp. 1364 - 1368, 1947.
- COGAN, H.D. and SETTERSTROM, C.A.: Properties of Ethyl silicate.
Chem. Eng. News, 24, pp. 2499 - 2501, 1946.
- LAURIE, A.P.: U.S. Patent 1607762, Nov. 23, 1926.
- LEWIN, S.Z.: The Preservation of Natural Stone, 1839 - 1965. An annotated Bibliography.
Art and Archeology Technical Abstracts, 6, n.1, 1966, supplement.
- LUKAT, : Publication in press (Staub, Reinhaltung der Luft 1972).
- RIEDERER, J.: Die Untersuchung von Kunstwerken mit mineralogischen Methoden. Atti della XLIX Reunione della SIPS, pp. 1133 - 1140, Siena, 1967.
- RIEDERER, J.: Stone Preservation in Germany.
IIC - Conference Papers, S. 125-134, New York, 1970.
- RIEDERER, J.: Die Dokumentation von Steinkonservierungsarbeiten mit Hilfe von Lochkarten.
Arbeitsblätter für Restauratoren, H.1., 1971, Gr. 22, pp. 1 - 6.
- RIEDERER, J.: Die Zerstörung von Kunstwerken durch luftverunreinigende Stoffe.
Schönere Heimat, 60, S. 44 - 47, 1971.
- RIEDERER, J.: Die Dokumentation des Doerner - Instituts zum Thema "Steinkonservierung".
Mitt.d.Arbeitskr. Naturw. Forsch. an Kunstg. aus Stein 1, 1971, pp. 1 - 4.



- RIEDERER, J.: Korrosionsschäden an Kunstwerken.
Baumeister, 68, pp. 1202 - 1206, 1971.
- RIEDERER, J.: Steinkonservierung in der Denkmalpflege.
Steinmetz und Bildhauer, n.10, pp. 531-534, 1971.
- RIEDERER, J.: Kunstwerke in Gefahr. Einfluss der Luftverunreinigung auf die Kunstdenkmäler Münchens. Technik und München, pp. 228 - 231, 1971.
- RIEDERER, J.: Steinkonservierung im Lichte neuerer Erkenntnisse.
EURAFEM - Mitt. H.2., pp. 1 - 12, 1971
H.2., pp. 1 - 12, 1972.
- RIEDERER, J.: Steinkonservierung in Bayern.
Jahrb. d. Bayer. Landesamts für Denkmalpflege 1972.
- RIEDERER, J.: The conservation of German Stone Monuments.
ICOM - ICOMOS - Papers, Bologna, 1972.
- SCHMIDT - THOMSEN, K.: Zum Problem der Steinzerstörung und konservierung Deutsche Kunst - und Denkmalpflege, 1969, pp. 11 - 23.
- WAHL, G.P.: Reinigung und Konservierung von Sandsteinoberflächen Die Mappe, 1970, 5 p.
- WORCH, E. : Der Sandsteinverfestiger und seine Anwendung.
Mitt. d. Goldschmidt AG, Essen, 8 p.







The International Council of
Museums -
Committee for Conservation

Conseil International des
Musées -
Comité pour la Conservation

Madrid - 2-8 octobre 1972

Janusz Lehmann - Musée National, Poznan (Pologne)

L'ANALYSE THERMOMETRIQUE DANS LA RECHERCHE SUR
L'ALTERATION DES PIERRES DANS LES MONUMENTS -

Depuis une vingtaine d'années le laboratoire chimique du Musée National à Poznan s'occupe des recherches consacrées à l'altération des pierres dans les monuments. Il y a plusieurs publications dans les revues et périodiques consacrés à la conservation des biens culturels dont les résultats particuliers sont exposés. Les recherches contiennent les observations, les examens et les expériences sur les effets de consolidation effectués dans le passé, de même que les études visant à vérifier les valeurs effectives des conservations effectuées dernièrement.

Dans le rapport ci-après on cherche de présenter les méthodes d'analyse chimique, grâce à lesquelles on espère être en état d'établir les règles d'appréciation pronostique d'efficacité des traitements de la pierre.

XXXXXXXXXXXXXXXXXX

1. Les méthodes thermo-analytiques dont nous disposons sont le fruit de recherches remontant aux expériences de Le Châtelier en 1887. Il a caractérisé les différentes espèces chimiques constituant les argiles, par l'étude de leur comportement thermique pendant l'échauffement. Par l'emploi d'un dispositif simple utilisé pour l'étude directe des corps solides, sans avoir à les attaquer, on élimine toutes les difficultés de mise en solution. Il y a la possibilité de distinguer les composants d'argile comme illite, montmorillonite, allophane, pyrophyllite, Kaolinite, halloysite etc. en quelques heures. Par les méthodes d'analyse chimique traditionnelle cette identification est impossible. L'identification par la méthode diffractométrique des rayons X de Debye - Scherrer deviendrait un problème soluble dans plusieurs jours.



R. Austen présenta en 1899 un dispositif dans lequel l'acier était étudié en même temps qu'un bloc de platine soumis aux mêmes lois d'échauffement ou refroidissement. C'était la première méthode de l'analyse thermique différentielle. L'analyse thermique différentielle se trouva temporairement détronée à la suite de l'invention de Chevenard en 1917 du dilatomètre différentiel.

L'étude des sels hydratés, si importante dans la recherche des altérations de la pierre semble avoir l'origine dans les mesures de tension de vapeur par Hannay et Ramsay, 1872. La détermination de la stabilité des hydrates se fit dès 1912 à l'aide d'une balance à compensation électromagnétique de sensibilité élevée à $1/100$ mg, mise au point par Urbain et Boulanger. Il fallut attendre jusqu'à la moitié du XXe siècle pour voir la thermogravimétrie se développer à une grande échelle.

Les applications des méthodes thermo-analytiques actuelles couvrent des domaines extrêmement variés. Elles permettent de suivre la corrosion en haute température des métaux et alliages, de contrôler le grillage des minerais, d'étudier les phénomènes d'adsorption et de désorption.

En chimie analytique, elles aident dans la caractérisation des substances animales et végétales, pour la détection des substances nocives, pour le contrôle de l'imprégnation et de l'hygroscopicité des substances. Elles peuvent servir à l'indication de la stabilité thermique des hauts polymères et du mécanisme de leur décomposition. La conservation des pierres bénéficie également de ces techniques; la prise des liants et des charges, la stabilité des matériaux pierreux, les relations réciproques entre les divers matériaux dans la construction maçonnée pouvant être suivies à tout instant en fonction de la température, de la quantité de chaleur mise en jeu et de l'énergie d'activation.

XXXXXXXXXXXXXXXXXX

2. Au début de notre recherche sur l'altération de la pierre dans les monuments historiques, nous avons fait les déterminations de la chaleur de désorption des matériaux pierreux en bonne condition, des matériaux plus ou moins détériorés et des pierres dont l'altération a été accélérée par les sels solubles.

Nous avons utilisé un dispositif construit par nous-mêmes, comprenant une burette calorifugée pour le réactif ou une



cuvette pour l'échantillon en poudre, un vase Dewar comme récipient à réaction et un thermomètre Beckmann en centième de degré. Nous avons considéré les phénomènes compris sous la dénomination "altération des matériaux pierreux" comme le processus de transformation de l'énergie à l'échelle de la microstructure des matériaux. Les phénomènes d'altération étant avant tout des réactions de surface; un rôle prépondérant revient aux caractéristiques physico-chimiques de la surface de séparation des matériaux qui s'autodétruisent au contact du milieu ambiant. Le moment d'amorçage de l'altération est conditionné en général par l'absorption. L'absorption est conditionnée par la surface spécifique des phases en contact. On constate à la limite des phases une différence d'énergie considérable en cas de désorption

Le tableau no.1 sur le transparent montre quelques données caractéristiques pour le processus d'altération des matériaux pierreux provenant des divers monuments en Pologne, causé par différents facteurs, et notamment :

Explications au tableau no.1



cations au tableau n-o 1.

Étiquette Échantillon	Pierre	Monument	Cause d'altération	Symptômes
	calcaire nontraitée	Eglise St. André, Krakow	Traitement avec le verre liquide d'après Fuchs.	exfoliation, efflorescences, taches humi- des.
	calcaire traité			
efflorescences	pierre artificielle,	crypte sous la	pétrification	Efflorescences,
croute	argile- chaux-sable	Cathédrale Rozna	électroosmo- tique avec $\text{KNaSiO}_3 + \text{CaCl}_2$	croute dure et tendre, sous croute poudre.
nontraitée	grès sili- cateux	Portail ro- man d'Ozbin	Application des fluosilicates	Croute dure et
croute		Wroclaw	d'après Kessler	tendre, sous la croute efflores- cences et sable
poudre sous croute.				
nontraitée	calcaire	Sculpture ar- chitecturale d'église S-te	Pollution d'air	Croute dure et
croute		Barbe à Krakow		tendre couvert de crasse et de suie. Sous crou- te poudre.
poudre				
mastic	mastic de Gersheim	Chapelle Royalle	Mastic basé sur fluosi- licate d'alu- minium et mag- nésium.	Taches humides entourées de pierre desagre- gée.
pierre desagré	grès glau- colitique.	Gdańsk		

Quelques années plus tard nous avons effectué les recherches sur l'efficacité des consolidations des pierres avec les solutions des résines synthétiques. Les applications des résines pour la conservation des monuments couvrent actuellement les produits appartenants aux 5 groupes fondamentaux de résines synthétiques comme suit:

a/ les résines acryliques,



- c/ les résines polycinyliques,
- d/ les résines polyesters,
- e/ les résines silicones.

Les groupes comprennent plusieurs espèces connues d'après les différents dénominations commerciales.

Les caractéristiques des pierres traitées avec les résines susnommées présent le tableau no.2 sur le transparent. On voit les concentrations des solutions utilisées.

Les déterminations de la chaleur de désorption reposent sur les mesures des variations de la température provoquée pour mettre en contact la pierre traitée avec de l'eau. Les résultats obtenus sont présentés par le tableau no.3 sur le transparent. Comme nous venons de le voir les résines synthétiques réduisent remarquablement la chaleur d'hydratation des pierres altérées au contraire aux substances minérales utilisées dans la conservation des monuments en pierre. Les plus remarquables sont les chiffres marqués (minus); ils signifient que la pierre traitée est devenue hydrofuge.

Les mots polonais : Nietulisko, Rakowice, Zerkowice, Karsy et Pinczow dénomment les espèces des pierres d'après les carrières dont elles proviennent.

3. L'utilisation des thermistances, d'un maniement commode d'une grande sensibilité et d'une faible inertie thermique permet de mesurer les petits écarts de température. Au dispositif fondamental, qui reste le même, sont apportés depuis 1953 quelques perfectionnements. Le thermomètre Beckmann a été remplacé par un thermistor, et une burette calorifugée pour le réactif est remplacée par une burette à vitesse d'écoulement constante. Le développement est dernièrement caractérisé par une nette tendance à une automatisation. Le Laboratoire chimique du Musée National à Poznan utilise depuis 2 ans un dispositif hongrois qui s'appelle Directthermom. L'utilisation de ce dispositif bien automatisé a fait possible d'introduire les titrages thermométriques en qualité de l'analyse de routine.

Le principe des titrages thermométriques (encore appelés titrages enthalpiques, calorimétriques, thermochimiques etc.) repose sur la mesure de la variation de température provoquée par l'addition d'un réactif approprié dans une solution à titrer. En portant sur un graphique l'augmentation (ou la diminution) de la température de la solution en fonction du volume de réactif



ajouté, on obtient une courbe dont la pente change au point d'équivalence de la réaction. On peut remplacer la mesure du volume ajouté par celle du temps en versant le réactif avec un débit constant. Le tableau n.4 sur le transparent donne l'ordre de grandeur des effets thermiques, mis en jeux suivant la valeur des chaleurs de réaction et la concentration des solutions utilisées.

Un certain nombre de précautions doivent être respectées pour rendre cette méthode valable. Il faut en particulier opérer dans les conditions adiabatiques et maintenir le réactif à une température constante. Le dispositif Dorecthermom élimine les difficultés inhérentes à l'emploi d'une burette calorifugée en utilisant la solution échantillon elle-même pour maintenir le réactif à température constante. La température dans le dispositif ne peut pas changer d'elle-même plus vite que $2,5 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C/sek.}$

La figure N.1 sur le transparent montre une représentation schématique du dispositif Directhermom. 1 = vase Dewar. 2=la solution échantillon. 3=thermistor. 4=pipettes immergées. 5=agitateur magnétique. 6=couvercle. 9=chaufferette.

Les utilisations des titrages thermométriques sont nombreuses. Nous avons fait les analyses de routine des composants principaux des matériaux suivants/

a/Matériaux pierreux: SiO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , BaO , CaO , MgO et MnO .

b/Verre : SiO_2 , B_2O_3 , TiO_2 , BaO , CaO , MgO , PbO , ZnO , SnO .

c/Bronze et laiton : Cu , Pb , Sn , Zn .

Les déterminations de Na, K ont été effectuées en utilisant un photomètre à la flamme de Zeiss Phlamenphotometer III. Les résultats obtenus dans les déterminations faites en dispositif Directhermom sont bien reproductibles. L'exactitude en comparaison avec les résultats des analyses exécutées par gravimétrie sont présentés par le tableau n.5 sur le transparent. On voit les différences significatives dans les quantités plus bas qu'un pour cent.



Dans les recherches nous utilisons le dispositif pour les déterminations des facteurs suivants:

- a/ la chaleur de réaction,
 - b/ la chaleur de dilution,
 - c/ la chaleur de dissolution
 - d/ la chaleur de sorption,
 - e/ la vitesse de réaction.
-

4. Les recherches rapportées ci-dessus dans les points 2 et 3 permettent d'étudier la stabilité des matériaux pierreux et leur composition chimique. Elles ne permettent pas d'identifier leurs structures. Sauf les déterminations diffractométriques des rayons x d'après Debye - Scherer et les déterminations petrographiques par les lames minces nous avons commencé les déterminations par l'analyse thermique différentielle, représentée couramment par l'abréviation ATD. Elle a été développée par les céramistes, les minéralogistes et les métallurgistes.

Cette technique consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon et une substance de référence, soumise à la même loi d'échauffement. Les transitions physiques ou les réactions chimiques, consécutives à l'élévation de la température de l'échantillon, s'accompagnent en effet de phénomènes calorifiques, endo ou exothermiques, et la température d'échantillon s'écarte de la loi de chauffe imposée par le four. Ces phénomènes calorifiques sont provoqués par les transitions de phase, telles que la fusion, l'ébullition, la sublimation, la vaporisation, les transitions cristallines, deshydratations, les décompositions, les phénomènes d'oxydation ou de réduction, la destruction de la structure du réseau cristallin, et d'une manière générale, toutes les réactions chimiques.

Le tableau n.6 sur le transparent résume d'une manière succincte le sens des principaux effets calorifiques décelables en analyse thermique différentielle.

Nous avons fait les essais en utilisant l'appareil hongrois, qui s'appelle Derivatograph/production Metrimpex, Budapest/. Il est bien automatisé et enregistre simultanément les courbes d'analyse thermique différentielle, de thermolyse, de thermogravimétrie dérivée, et même de dilatométrie pour certains d'entre eux. Le dispositif



se compose de trois parties principales : la sonde S., le four E / et sa régulation / et l'enregistreur E comme on voit sur la figure 2, sur le transparent.

L'ATD peut servir à l'identification de routine des carbonates naturels et des minéraux argileux dans les matériaux pierreux. Les caractères essentiels permettent généralement une identification de l'espèce même quand elle est en mélange, à condition que les proportions soient suffisantes. Par exemple:

- La kaolinite se caractérise par un phénomène endothermique nettement accentué aux températures moyennes de 500 - 600°, suivi d'un effet exothermique à 950°.
- La montmorillonite montre trois phénomènes endothermiques, s'étageant à des températures croissantes à 200, 650 et 850°, et un phénomène exothermique vers 900°.
- L'illite donne des diagrammes très variables dont le type le plus fréquent correspond à un pic endothermique assez large, s'amorçant vers 480°. En même temps, un accident avant 100°C correspond au départ de l'eau de mouillage. La plupart des échantillons donne un phénomène endo-exo vers 800°.
- La calcite commence à se décomposer à 840°, suivant la réaction connue $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$, en donnant un pic asymétrique caractéristique. Une large déflexion endothermique de 250° à 340°/ réversible au refroidissement/ tend à prouver qu'il s'agit là d'un réarrangement de structure limité et fugace. On remarque le même phénomène, mais irréversible, avec l'aragonite, à 480° traduisant sa transformation en calcite. Les transitions entre les formes ~~et~~ de la withérite apparaissent bien à 815 et 980°.
- L'azurite commence à se décomposer à une température légèrement supérieure à celle de la malachite/ 265 et 250° respectivement.

L'ATD constitue une possibilité d'interpréter des courbes



typiques influencées par l'altération et l'influence des impuretés. Si les échantillons, bien définis et purs présentent des courbes typiques, les possibilités d'altération et influence des impuretés peuvent modifier suffisamment les tracés types pour que le diagnostic des différentes variétés soit particulièrement délicat.

5. Le développement graduel du laboratoire chimique du Musée National à Poznan enrichi par la collaboration constante avec les instituts universitaires et techniques de même qu'avec les autorités et personnalités polonaises responsables pour la sauvegarde des monuments se manifeste par un nombre des recherches. Parallèlement aux développements de la recherche le laboratoire avait accru et diversifié son appareillage technique. On se voit obligé d'aménager chaque mètre carré des espaces disponibles dans les caves et combler le Musée. Enfin en 1968 le moment était arrivé de faire construire un bâtiment pour le Département de Conservation, où sera installé le laboratoire. Le projet est déjà en voie d'achèvement. Nous espérons terminer le bâtiment en 1975-76. Dans le programme future d'activité du laboratoire dans le nouveau bâtiment nous avons prévu la création d'une section s'occupant de thermo-analyse c'est à dire de l'analyse thermométrique directe et de l'analyse thermique différentielle. Elle servira à l'étude de l'efficacité des méthodes employées dans la conservation des monuments en pierre de même que l'analyse de routine.

Janusz LEHMANN
Musée National à Poznan/
Pologne

20.V.1972



Tableau n° 1
=====

Chaleur de sorption des pierres altérées.

échantillon	pierre	monument	chaleur de sorption en cal/g
a 1	calcaire nontraité	église St André Kraków	0,88
a 2	" traité	"	7,44
b 1	pierre artificielle efflorescences	cathédrale de Poznań	dissolution
b 2	pierre traitée	"	5,7
c 1	grès siliceux nontraité	portail d'Ozbin à Wrocław	1,4
c 2	croûte	"	3,5
c 3	poudre	"	4,5
d 1	calcaire nontraité	église St. Barbe, Kraków	1,2
d 2	croûte	"	6,9
d 3	poudre	"	9,3
e 1	Mastic de Gersheim	chapelle Royale Gdańsk	2,6
e 2	grès glaukolyt- ique altéré	"	4,2



Tableau n-o 2.

Les résines utilisées dans les recherches.

Resine commerciale	Type	Forme	Solvant	Pourcentage
Acrylat butyle a. de acryl. d. Oświęcim	acrylique	monomère	-	-
Opolex B Polymère	acrylique	solide	white spirite	5, 10, 15 et 20
Alkol 60/95 ięcim	vinylque polyalcool	poudre	alcool n-butylique	10 et 20
Acet S ięcim	vinylque Polyacétate	poudre	acétate de méthyloglycole	10 et 20
Adian 5 Zyna	époxy	liquide épais	Toluène + méthanol	10 et 20
Imal 103 Zyna	polyester	liquide épais	xylène	10 et 20
Drosil K Zyna	silicone	liquide	l'eau	1 et 2%
Ek O	silicone	solution	xylène	2 et 5%



Tableau n-o 3.

La chaleur de sorption d'eau par les pierres traitées avec les résines synthétiques.

Pierre traitée	Chaleur de sorption cal/g				
	Grès			Calcaires	
	Nietulisko	Rakowice	Żerkowice	Karsy	Łęczów
Pierre traitée	0,84	0,84	0,83	0,33	0,83
acrylate mon.	-0,003	- 0,16	-0,16	-0,33	-0,58
acrylate 5%	+0,08	- 0,16	0,00	-0,16	-0,08
- - 10%	0,00	-0,16	0,00	-0,16	-0,08
- - 15%	-0,08	-0,24	-0,08	-0,24	-0,16
- - 20%	-0,08	- 0,24	-0,08	-0,24	-0,16
alcool ylique 10%	0,00	+ 0,08	0,08	-0,16	-0,24
20%	-0,16	0,00	0,00	-0,24	-0,24
acétate ylique 10%	0,00	+ 0,32	0,00	-0,24	-0,16
20%	-0,16	0,00	-0,16	-0,32	-0,24
ky 10%	0,24	0,16	0,16	0,16	0,16
20%	0,00	- 0,08	- 0,08	- 0,16	- 0,24
ester 10%	0,16	0,08	0,00	0,08	0,16
20%	0,00	-0,08	-0,08	- 0,16	0,16
icone rosil K 1%	-	-	-	0 0,00	0,00
2%	-	-	-	- 0,08	- 0,08
icone sk 2%	0,00	-0,84	-0,08	-	-
5%	-0,08	-0,48	-0,32	-	-



Tableau n-o 4.

Chaleur de réaction / l'ordre de grandeur/.

	Chaleur molaire de réaction Q en kcal/mol			ΔT °C
	10	1	0,1	
Unité de la réaction	1	10		10
	0,1	1	10	1
	0,01	0,1	1	0,1
	0,001	0,01	0,1	0,01
	0,0001	0,001	0,01	0,001
	0,00001	0,0001	0,001	0,0001

Tableau n-o 5.

L'exactitude des analyses thermométrique.

/ Dispositif Directhermom /

L'analyse du ciment.

	SiO ₂	CaO	BaO	MgO	FeO	MnO	TiO ₂	Al ₂ O ₃
mi- n								
mé-	21,5	65,1	tr	3,1	1,82	tr	0,63	6,67
o- ce	21,8	65,4	0	3,1	1,9	tr	0,6	6,9

Tableau n-o 6.

Principaux phénomènes décelables en ATD.

Effets endothermiques	Effets exothermiques
Fusion	Cristallisation
Vaporisation	Adsorption
Sublimation	Oxydation /per un gaz/
Décomposition	Décomposition







The International Council of
Museums -
Committee for Conservation

Conseil International des
Musées -
Comité pour la Conservation

Madrid : 2-8 octobre 1972

Prof. Dr. M. Kranz - Université de Poznan (Pologne)

APPLICATION DES NOUVELLES METHODES DE LA MICROSCOPIE
ELECTRONIQUE DANS LES RECHERCHES TOPOGRAPHIQUES DE
LA PIERRE

Les recherches de la microscopie électronique usées en minéralogie, cristallographie et chimie ont pour conséquence assez grandes difficultés. Surtout pendant l'observation des matériaux mobiles, tel que poudres, agglomérats, des couches minces endommagées surtout aux matériaux mous (grés), de plus qu'il y en a des groupes organiques. Il faut alors, indépendamment des méthodes classiques, comme réplique etc., examiner les échantillons d'après une autre technique, qui pouvait donner la garantie d'obtenir des informations sur la morphologie des particuliers cristaux, qui sont éléments d'une formation minéralogique défini et c'est ainsi du point de vue de la structure monocristalline, qu'aussi des cristaux résultants qui sont une somme des cristaux élémentaires que la morphologie micro-ou macrostratygraphique. Dans ce dernier cas, il s'agit de marquer quelques sphères, qui se composent sur la formation donnée. Comme d'habitude, on a besoin d'établir ces sphères, leur mutuel engrenage et le caractère des fentes. Il se passe aussi, qu'on examine un système dispersé dont les particules sont homogènes par égard à leur grandeur. Dans ce cas là, il n'y a presque pas de problèmes préparatoires.(1) qu'on rencontre au contraire dans les systèmes polydispers. Alors On ne peut pas appliquer des méthodes préparatoires classiques des suspensions que propose Reimer (1) à cause de la possibilité d'un mélange des particules effectuant d'une sédimentation inégale. Parmi les autres méthodes préparatoires, on peut citer aussi la méthode des lames ultraminces (2-4).

L'agglomération des particules avec une grandeur moyenne de 3 mm qu'on a observé, suggérait l'idée qu'on peut modifier la technique de l'immersion des échantillons dans le méthacrylate et préparation successive des lames ultraminces.

8981 78



Les opinions sur ce thème sont controverses (5), quoi qu'on peut trouver dans la littérature des preuves d'adaptation de cette technique qui est en général usée dans les recherches morphologiques aussi pour les objets minéralogiques (6). La méthode des lames ultraminces peut être appliquée comme complément de la méthode des répliques. Il faut alors faire des coups transversal le long du bord de corrosion de la pierre, enfoncer la lame dans le méthacrylate et examiner d'après la méthode des lames ultraminces.

Les principes de la méthode élaborée étaient les suivants :

- 1) éviter la distorsion en résultat du déplacement à l'égard de lui-même des grains particuliers de la préparation sur l'influence des tourbillons diffuser du méthacrylate au moment du dessèchement du monomère;
- 2) éviter du polymère trop dure, qui causerait en conséquence une adhésion trop forte des particules sur le contenu pendant qu'on coupe le bloc et que peut endommager le couteau.

La préparation du méthacrylate

Il était usé le monomère du n-butène en deux versions comme un pure nonstabilisé méthacrylate du n-butène et le même produit stabilisé par topanol (un dérivé du phénol, de la production anglaise Franz Ltd.). Comme catalyseur était suroxyde de benzoyle en concentrations 0,1; 0,2; 0,5; 0,75; 1,0% ou nitryle d'acide azodinitrotributylique en concentrations: 0,1; 0,2; 0,5; 0,6; 0,75; 1,0%.

Parce que le méthacrylate est par conséquence duveteux et l'agglomérat tombait jusqu'au fond de la cuvette, il était nécessaire d'appliquer une prépolymérisation modérée. La submersion a été faite de la manière suivante: la capsule de gélatine no 0 était rempli partiellement avec méthacrylate prépolymérisé (la prépolymérisation a été réalisée de cette manière: on a laissé la solution de méthacrylate avec le catalyseur pour quelques heures auprès du poêle électrique à la température d'à peu près 32°C. On prenait l'agglomérat avec une petite cuillère de bois d'une forme spéciale adapté en position horizontale (l'éprouvette baissé presque parallèlement (sur la surface du méthacrylate dans la capsule. Après soulèvement de la capsule en position verticale, l'agglomérat tombait lentement au fond, en changeant insignifiant sa forme jusqu'au moment qu'il



touchait le fond. Alors une déformation arrivait qui manifestait sans une insignifiante flatterie d'agglomérat. Le méthacrylate ne marquait pas la présence des grains situés séparément pendant les recherches macroscopiques. C'était ensuite confirmé par des recherches de microscopie électronique. Chaque échantillon a été apporté sur le méthacrylate avec une cuillère séparée. Après que l'agglomérat engraisait jusqu'au fond, on commençait la polymérisation. Parce que le principe était d'obtenir le polymère non pas seulement mou, mais aussi coupant, une polymérisation fractionnée était usée. Le schéma de travail était le suivant : laisser le méthacrylate pendant la nuit dans la température 35-37°C, et 40 heures en température 45-47°C. Du reste, la polymérisation a été terminée par une série en température 50-55°C., dans une autre en 60-62°C et aussi en 80°C.

Cette différence était dictée par la nécessité d'obtenir un plus grand nombre de preuves, pour qu'on puisse choisir des matériaux les plus convenables en égard à ses propriétés physiques. Les expériences postérieures ont prouvé, que la température la plus optimale était 50-55°C. Après avoir terminé la polymérisation, il est nécessaire, tenir le polymère en température de chambre. Pendant qu'on coupe les blocs il est nécessaire de ^{les} refroidir dans l'eau courante ou les tenir en glacière.

On peut aussi appliquer cette méthode dans les recherches des matériaux minéralogiques imprégnés avec des résines naturelles et synthétiques, pour constater est ce que toute la surface est couverte et aussi le degré de la pénétration de la résine dans la pierre. Dans tous les expériences ont été usés des couteaux de verre et de diamant (7).

- Cette méthode a été pratiquement vérifiée dans plusieurs recherches des monuments avant tout pour établir la topographie de quelques composants dans la pierre qui se décompose. En outre, elle était usée pour connaître la cause de l'humidité et de la décomposition accélérée de pierre romane du portail d'Olbin en Wroclaw (Pologne), et dans les recherches analogiques des murs des étages supérieurs de l'ancien château de la Ville de Poznan (Pologne) (8 & 9). Le premier monument, le portail d'Olbin, à cause d'une conservation inconvéniente, restait détruit. Les observations faites ont prouvé, que l'action de l'humidité accélère l'altération en rongant, premièrement, le mortier, et elle se caractérise d'une incapacité de compacité et une dislocation de sa structure compacte. La surface du portail



n'était pas homogène, mais dans les certaines places il y avait des phénomènes d'exfoliation, de convexité et d'écroulements. On a aussi constaté qu'une grande humidité de pierre, qui se changeait selon des circonstances des conditions climatiques de l'entourage. Le plus important facteur destructif était donc le problème de l'eau, sa place dans le système polyphasé qui représentait la pierre. Pour qu'on puisse examiner ce problème dans le microscope électronique, il était nécessaire de préparer des échantillons qui pouvaient conserver exactement la composition actuelle conjointement avec de l'eau. Ce système doit être un facteur affectatif pour la distribution de la densité des électrons. L'eau était bloquée dans le méthacrylate de buthyle (ou méthyl). Par une conture convenable mince de la préparation il était possible d'opérer un agrandissement près de la limite diviseur du microscope (20^x). En vertu des prises de photographie (1-4) il était constaté, que sur la surface intérieure du matériel (pierre, brique), est absorbé un sel minéral sur laquelle il y a une couche mince d'eau engagé moléculaire. Ce fait explique ~~en~~ supplément le mécanisme de la liaison de l'eau dans le matériel et l'accroissement de l'activité de la surface. Dans le cas du vieil hotel de ville de Poznan on a observé dans les caves et dans le rez-de-chaussée, quelques années après la reconstruction parmi 1945-1951 des taches inflexibles d'humidité, les mêmes sur les murs de l'extérieur comme de l'intérieur aux formes irrégulières très souvent démembrées. Dans quelques cas les contours des briques étaient visibles. C'était à cause des différences d'humidité du badigeon adhérant au brique et du badigeon adhérant au mortier qui unit les briques. En outre sur la surface des murs par ci et par là il y avait des efflorescences cristallines et exfoliation de la peinture et la face couvert du mortier. (5) Et aussi ici comme dans le cas du portail d'Olbin on a usé la méthode modifiée des recherches du microscope électronique pour expliquer les causes d'humidité. (Fig.6-10). Les recherches étaient analogiques, et on a bloqué aussi le système minéral - les sels solubles - l'eau dans le méthacrylate. Il était aussi ici constaté, sur la surface intérieure du matériel (mortier, brique, efflorescences cristallines) la présence des sels minérales adsorbés, sur lesquels étaient situé une couche mince d'eau, lié monomoléculaire. On peut supposer, que dans les deux cas ici cités, elle se trouve comme l'eau libre, parce que malgré leur relative contenu, d'après les résultats d'analyses chimiques, la brique et le mortier, relativement la pierre d'Olbin est mouillé. Ceci explique l'action agressive de l'eau.

Les recherches ont été exécutées à l'aide de microscopes électroniques Zeiss Elmi D₂, KEM 1 et JEM 7A.



La littérature citée

- 1) Reimer L., "Elektronenmikroskopische Untersuchungen und Präparationsmethoden", Berlin, 1959.
- 2) Porter K., Blum J., "Anat. Rec." 117, 685 (1953)
- 3) Sjöstrand F.S., "Z. wiss. Mikroskopie" 62, 65, (1954)
- 4) Sitte, H., "Mikroskopie" 10, 365, (1955)
- 5) Gricenko C.S., Rudniskaja E.S., Gorszkow A.I.,
"Elektronnaja mikroskopijskaja mineralogija", Moscou
1961.
- 6) Pfefferkorn O., Themann H., Urban H., "Proc. Stockholm
Conf. Elektr.
- 7) Kranz M., Djaczenko W., "Roczn. Chemii" 39, 1123 (1965)
- 8) Kranz M. "La bibliothèque des Musées et de la Protection
des Monuments", Serie B, 135 (1967)
- 9) Kranz M., Lehmann J., "Les études des Musées" 6, 173 (1968).







STRUCTURAL REPAIR AND SURFACE RESTORATION OF FOUR
TWENTIETH CENTURY GILDED BRONZE EQUESTRIAN STATUES

BY

FIELDING OGBURN, ELIO PASSAGLIA, HARRY C. BURNETT,
JEROME KRUGER, AND MARION L. PICKLESIMER

National Bureau of Standards
Washington, D.C., U.S.A.

Presented

to

THE INTERNATIONAL COUNCIL OF MUSEUMS
COMMITTEE FOR CONSERVATION

Madrid

October 5, 1972

8981 25



I. INTRODUCTION

In Washington, D.C. on the Memorial Bridge Plaza between the Lincoln Memorial and the Potomac River are four large gilded bronze equestrian statues. The statues, which are mounted on stone plinths, are about 6m long, 6m tall, and 3m wide. They were cast in bronze and then gilded by applying a layer of gold amalgam and heating to evaporate the mercury so as to leave a thin layer of adherent gold.

These statues arrived from Europe and were set in place in 1951. They stand above the tidal waters of the Potomac River near two streets carrying very heavy automobile traffic and are subject to about 100 cm of rain each year. In 1971, after some twenty years of exposure to the environment, the condition of the statues had deteriorated to the point where the structural condition and the surface finish both required that action be taken to restore and preserve these works of art.

The four equestrian statues are the responsibility of the National Capital Parks of the Department of the Interior. This organization has had a great deal of experience with the maintenance of roads, parks, public monuments, and statuary. That experience, however, did not include the repair and restoration of massive gilded bronze statuary and it looked elsewhere for advice and guidance. Experts in the fields of mechanical metallurgy, corrosion, electrodeposition, and organic coatings from the National Bureau of Standards were made available to the National Capital Parks and, within the areas of their expertise, provided advice and guidance.



This paper summarizes the observations of the NBS team. The restoration was carried out by the National Capital Parks. The various materials and procedures used were selected by the National Capital Parks on the basis of artistic, economic, and political considerations, as well as the technical advice of the National Bureau of Standards, the Department of the Navy, and the International Copper Research Association.

II. CONDITION OF STATUES

A. General Exterior Appearance

The names of the four statues, from north to south, are Aspiration and Literature, Music and Harvest, Sacrifice, and Valor. The last two, Sacrifice and Valor, looked very much alike. The upper surfaces, washed by rain, were bright and golden. The under surfaces, protected from the rain, were heavily encrusted with corrosion products and dirt, dark green to black in color. The vertical and near vertical surfaces were streaked by the runoff of the rain water.

The two northerly statues, by comparison, looked much worse and Music and Harvest was obviously in poorer condition than Aspiration and Literature. Figures 1 and 2 show the condition of these two in 1968. Only the upward facing surfaces were washed clean by the rain; all the other surfaces were dirty with corrosion products so that the impression was of black surfaces with some golden highlights.



B. Condition of Exterior Surfaces

Upon the removal of the dirt and corrosion products, the underlying conditions of the gilded surfaces became evident. No one condition or set of conditions prevailed. Some areas had no objectionable defects and the gold layer was sound and intact and adherent. In some small areas, gold was not present, but this seems to have been of relatively rare occurrence. More frequently, the gold layer was perforated. That is, there were many breaks in the gold layer. Also, a significant portion of the gold was poorly adherent and could be easily removed by wire or nylon brushes.

The most impressive condition was the very large number of small depressions and pits. Their appearance strongly suggested that most were present in the original castings, some being shrinkage pits and some being the remains of gas bubbles. They were present in many sizes up to several millimeters in diameter and in many shapes and depths. Many extended all the way through the castings. We presume that many of these had been enlarged by corrosion and some may have been created by corrosion. We would expect that galvanic corrosion would be likely wherever there was a break in the gold. Most of our observations of these pits were made after the gold had been removed by sandblasting. Many were evident, however, where the gold had not been removed, but we presume that the gold layer did cover up some of these defects.

Figures 3, 4, and 5 are micrographs of cross sections of corings taken from the statues. They show the gold layers, some intact, some with breaks, and some looking spongy. The dark layer between the gold and the bronze was always present in the six different cross sections



examined. An electron microprobe analysis shows it to consist of the same metallic elements (Cu, Sn, Zn, and Pb) in about the same proportion as in the bronze, but with oxygen added. The surface of another specimen was examined by x-ray fluorescence after some loosely adhering gold was lifted off. Sulfur and arsenic were found to be present. The sulfur could have come from the atmosphere or from a sulfuric acid treatment reported to have been given the bronze just prior to fire gilding.

The micrograph in Figure 4 shows porosity within the cast bronze. For the most part this is of no particular significance except for the exterior surface condition described earlier.

The surface of one specimen from one of the statues was analyzed for residual mercury and 0.6 mg/cm^2 of mercury was found, but we have no assurance that this is representative of all surfaces.

X-ray diffraction patterns of the green black materials that had formed over the gold surfaces demonstrated the presence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypsum) and $\text{CuSO}_4/3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (brochantite). Brochantite is the major constituent of natural patina. The only probable source of the gypsum would be the mold materials used to cast the bronze. There was considerable gypsum inside the statue from which an analyzed sample was taken and it is reasonable to expect that the gypsum was deposited on the outside from water seeping from the inside through cracks and pores.

C. Structural Conditions of Bronze

Several cracks in the bronze shell of Music and Harvest, and of Aspiration and Literature were evident (Figs. 6,7). Generally, there was no gold within the cracks suggesting that many of them either formed or grew after the gold had been applied. These cracks may have contributed



to the exterior corrosion, but only two of them appeared to be structurally significant. One crack was about 2m long, extending more than half-way around one wing of Music and Harvest. Another was extended most of the way around a feather on the lower right wing of Aspiration and Literature. These two cracks were potential sites of structural failure.

D. Condition of Interiors

Three of the statues could be entered through the supporting plinths with the aid of a ladder or scaffolding. The fourth statue, Valor, will be entered through a hole cut in the back of the horse. It is, however, open to the hollow plinth through the legs.

Upon examining the statue from the inside, with no light in the interior, one became immediately aware of numerous holes letting in pin-points of light. Some of these were associated with cracks, seams, and welds. Some were simple pores extending through the casting.

During the fall months, at least, the interior surfaces seemed perpetually damp or even wet. Any blind cavities or recesses that could hold water were filled with water. Some of this water may have come through holes from the exterior, but it seems more probable that most came from condensation. The situation in those statues is very favorable to condensation because of the large temperature changes that the bronze would undergo almost daily, the rapid heat transfer characteristics of bronze, and the ready source of moist air from the Potomac River through extensive chambers under the bridges which connect through the plinths to the interiors of the statues. At night, condensation over the entire interior surfaces can be expected and air circulation would bring in moist air from under the bridges. Much of the condensate could easily



run down and collect in the recesses. During the day, evaporation of that water would be restricted if for no other reason than that air circulation would be limited. The air would be heated from the top and the hot air would be trapped in the essentially closed system. This air, of course, would contain considerable water.

The interior surfaces of Aspiration and Literature and of Music and Harvest were covered with corrosion products and residual mold materials. The latter is presumed to be mostly gypsum, possibly mixed with sand (Fig. 8). It was present in considerable quantity, especially in the wings of the horses, and may have played a part in holding water inside the two statues. Sacrifice was relatively free of the molding materials and a green patina was present over most of the surfaces.

The statues were cast in a number of pieces that were subsequently fastened together. The two southerly statues, Sacrifice and Valor, were welded together and the other two were bolted together at flanges integrally cast on each piece. Music and Harvest also has several pieces held together along a centrally located seam. This seam is held together by "tie-plates" bolted to the pieces being joined. The bolts, nuts, studs, washers, and "tie-plates" throughout the two statues were predominantly steel with some being of brass or bronze. These steel members, in contact with the bronze in a wet environment, undoubtedly formed an active galvanic couple. As would be expected, the steel was badly corroded and many of the parts no longer served a useful purpose (Figs. 9, 10).

The statues contained steel tie rods or braces and each was anchored to its plinth with a steel framework. These steel members had been coated



with a bituminous material, but had nevertheless corroded (Figs. 11, 12). In some places the coating had come off in local areas. In other places the corrosion had taken place under the coating. Some of these structures were still sound, but others were obviously not. One tie-rod had corroded all the way through.

III. THE RESTORATION

At this writing, the restoration of Aspiration and Literature and of Music and Harvest has been virtually completed. The restoration of Sacrifice and Valor is expected to be started in September of 1972.

A. Interior Repairs

Mold material was removed to the extent practical with reasonable effort. This was done principally to facilitate the other work to be done. It was hoped, however, that its removal might reduce the corrosiveness of the inside environment by reducing the surface area for condensation and water absorption, and might reduce the formation of gypsum deposits on the outside surfaces.

All the steel fasteners, braces, tie rods, anchoring structures, etc., were replaced with brass. This should provide a more durable structure. Some 1000 bolts were replaced in Music and Harvest and Aspiration and Literature, the two northerly statues.

B. Repairs to the Bronze Shells

The bulk of the dirt and corrosion products on the exterior surfaces was removed by treatment with steam and a detergent. The remaining corrosion products and the loose gold were removed with motor driven rotary wire wheels. The more adherent gold was removed by sand blasting with #1 grit sand.



It had been planned to fill all cracks by welding and/or brazing. It was found, however, that only a few of the cracks could be welded, as it was not possible to preheat the metal at many of the cracks to a suitable temperature for welding. These latter cracks were filled with a solder, 97% tin - 3% silver (Fig. 13), which was used instead of lead solder because it is stronger and more corrosion resistant. The large crack on Music and Harvest was tied together by bolting plates across the crack on the inside (Fig. 14). The threaded studs penetrating the shell were ground and smoothed to the contour of the outside surface.

Many pits were routed out and filled with the same solder. There were, however, far too many of the small pits to make this a feasible method of filling all of them. A conducting epoxy was used to fill some of the pits, but because it was difficult to electroplate over that surface, most of the pits were left unfilled.

C. Surface Finishing

The exterior surfaces were refinished by electroplating with nickel and then with gold. This was accomplished by the brush plating technique which has found considerable use for repairing plated surfaces of machinery and aircraft equipment. It has been used for gold plating new church domes, but we are not aware of its having been used to gold plate statuary and large bronze castings. For this application the process is unique. In brief, a carbon rod is wrapped with absorbent cotton and cotton gauze and connected to the positive pole of a direct current power source. The negative lead is grounded to the statue. The cotton covered rod is dipped in the plating solution and then swabbed back and forth over the surface to be plated (Fig. 15). As the current flows from the



rod through the solution to the bronze, the nickel or gold is deposited as a smooth adherent layer. The actual process is, however, more sophisticated than indicated here.

For this application the nickel and gold were each applied in two or more layers and each layer was buffed with a greaseless abrasive pad. The purpose of the buffing was to minimize the porosity of the coating and to provide a surface with an appropriate appearance.

For the nickel plating, the following sequence of operations was typical. This was carried out over small areas at a time. The area might be anywhere between a few square centimeters and about a square meter, depending on the shape and accessibility of the surface and the skill of the plater.

1. Mechanically clean with a rotary wire brush and/or a rotary abrasive flap brush.
2. Cathodically clean with a proprietary alkaline electrolytic cleaning solution.
3. Water rinse.
4. Nickel plate.
5. Water rinse.
6. Buff and activate with an abrasive pad.
7. Nickel plate.
8. Water rinse.

The solder and some areas that were particularly difficult to plate were first plated with about 10 μm of copper.



A typical sequence for the gold plating was as follows:

1. Buff and activate the nickel with an abrasive pad.
2. Clean cathodically with an alkaline cleaner.
3. Water rinse.
4. Gold plate.
5. Water rinse.
6. Burnish with an abrasive pad or levigated alumina.
7. Water rinse.
8. Repeat steps 4 to 7 two more times.
9. Air dry.
10. Apply acrylic lacquer (Incralac).

These finishing cycles were not always followed, but varied from place to place, depending on the surface conditions, surface contours, accessibility, and operator technique.

By the nature of the process and individual variability, the thickness of the metal coatings can be presumed to have varied widely from place to place. Also, there was a deliberate effort to plate more heavily over the pitted areas than over the smooth surfaces. The thickness averaged about 12 μm of nickel and 4 μm of gold, as judged by the quantity of plating solutions used.

A clear acrylic lacquer containing benzotriazole was applied over the gold, at least two coats by brush and two coats by spraying. This lacquer, "Incralac" was developed by the International Copper Research Association for use on bronze. It is corrosion inhibiting, is not degraded by ultraviolet light, does not discolor, and does not flake off.



IV. AN EVALUATION OF THE RESTORATION

With respect to the texture of the refinished surfaces, we do not detect any significant difference from the original. The color is somewhat different and there is a soft sheen or gloss imparted by the lacquer (Fig. 16). With the gold less yellow than originally and having a brownish cast, the overall appearance is less brilliant. Whether the refinished appearance is superior or inferior to the original is a matter of taste, but it is immeasurably better than that existing just prior to the restoration. The appearance of the two restored statues did meet with the approval of members of the Commission of Fine Arts.

Structurally, the restored status should be sounder. There is some concern that some detrimental corrosion on interior surfaces may occur where the tin-silver solder comes through to the interior of the statues. The bimetallic couple in the wet environment may have adverse affects, but they should not be very serious.

The crucial aspect which requires observing closely in the future is the behavior of the gilded surface. There is, undoubtedly, some porosity in the gold coating, especially in those areas which have less than the average thickness of gold. More significant, however, is that there are a large number of pits which could not be gold plated. That is, the gold would not completely plate over the inside surfaces of the pits (Fig. 17). These spots or pores where the bronze is exposed to the atmosphere at points of contact with the gold are potential sites for severe galvanic corrosion. The acrylic lacquer (Incralac), of course, will inhibit such corrosion, but only as long as it is there. It is expected to be worn off by the elements in about five years and there is



always the possibility that it will not be reapplied when it should. Fortunately, the pits are pretty well filled with the lacquer so that the greatest thickness of the lacquer is where it is needed most. Also, we anticipate that the erosion of the lacquer in the pits will be much slower than over the general surface.

With periodic inspection, cleaning, repair of individual flaws as they develop, and periodic lacquering every five to ten years, the statues should keep virtually the same appearance indefinitely without expensive repairs.





FIGURE 1. Aspiration and Literature in 1968 before restoration.



FIGURE 2. Close-up of Music and Harvest showing surface appearance in 1968.



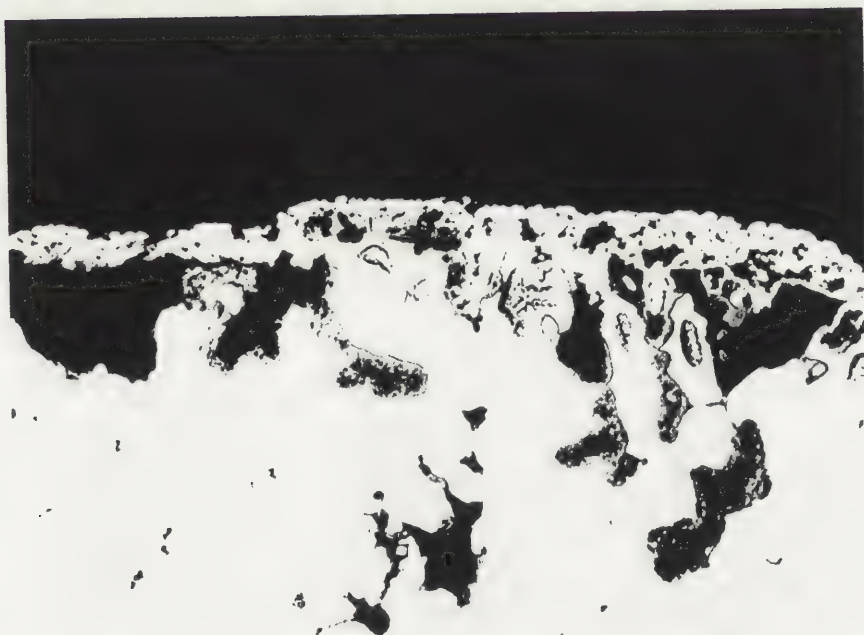


FIGURE 3. Micrograph of cross section of piece removed from Aspiration and Literature in 1968 showing spongy gold deposit on surface of bronze casting.

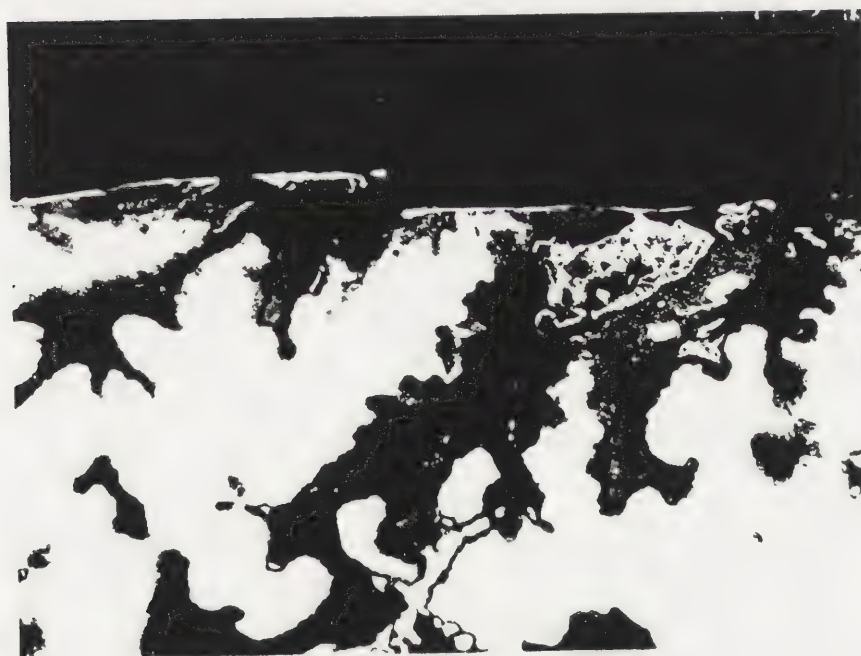


FIGURE 4. Micrograph of cross section of plug removed from Sacrifice in 1968 showing broken gold layer over porous bronze casting. X240.





FIGURE 5. Micrograph of cross section of piece removed from
Aspiration and Literature in 1968 showing gold coating
over bronze casting.

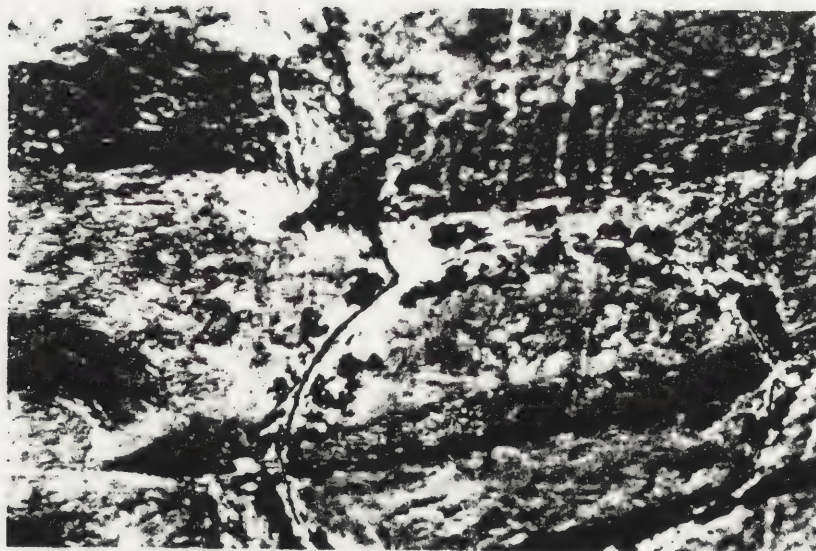


FIGURE 6. Crack in Music and Harvest.





FIGURE 7. Crack in Music and Harvest.



FIGURE 8. Interior of Music and Harvest showing flange, rusted bolt heads, corrosion products, and molding materials (gypsum and sand).



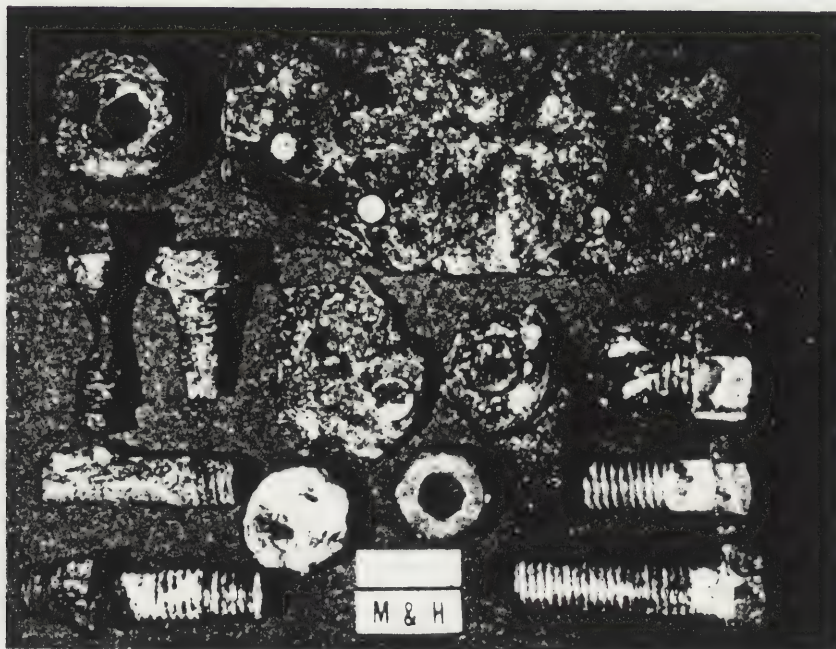


FIGURE 9. Collection of corroded pieces removed from Music and Harvest.

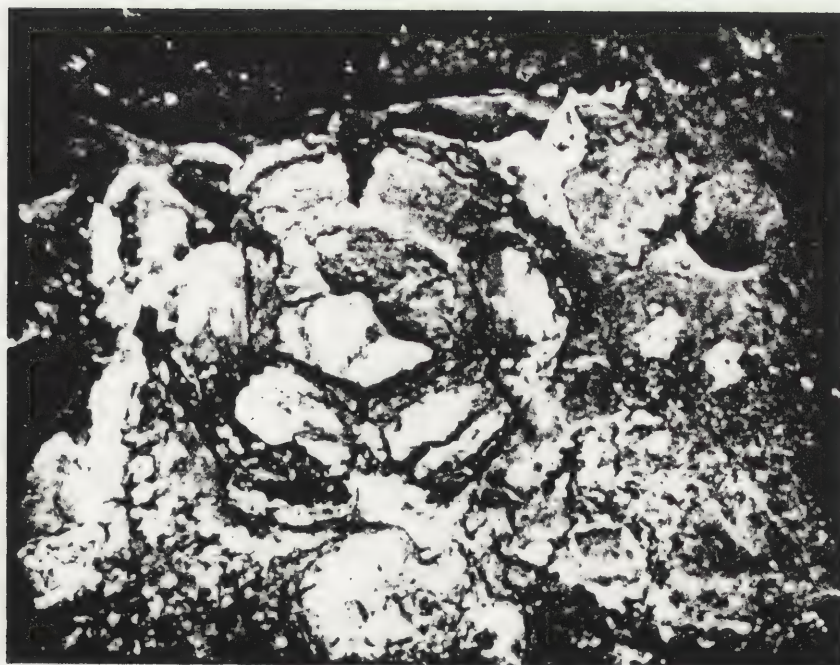


FIGURE 10. "Corrosion Rose". Remains of corroded steel bolt head.



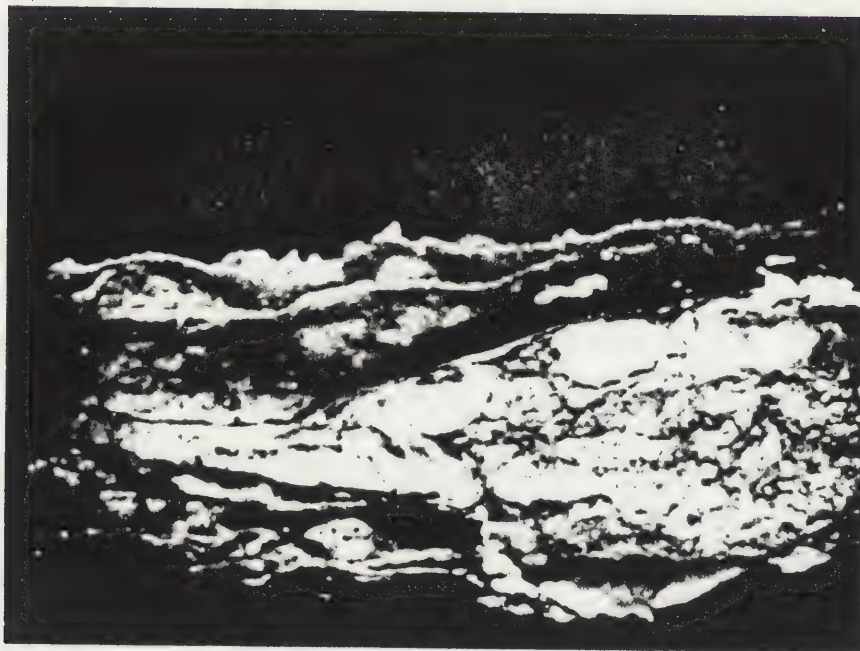


FIGURE 11. Steel tie rod with remains of bituminous coating.



FIGURE 12. Interior of Music and Harvest showing steel tie rod with remains of bituminous coating, flanges, and corrosion products.



Handwritten text at the bottom center of the page, possibly a signature or date.

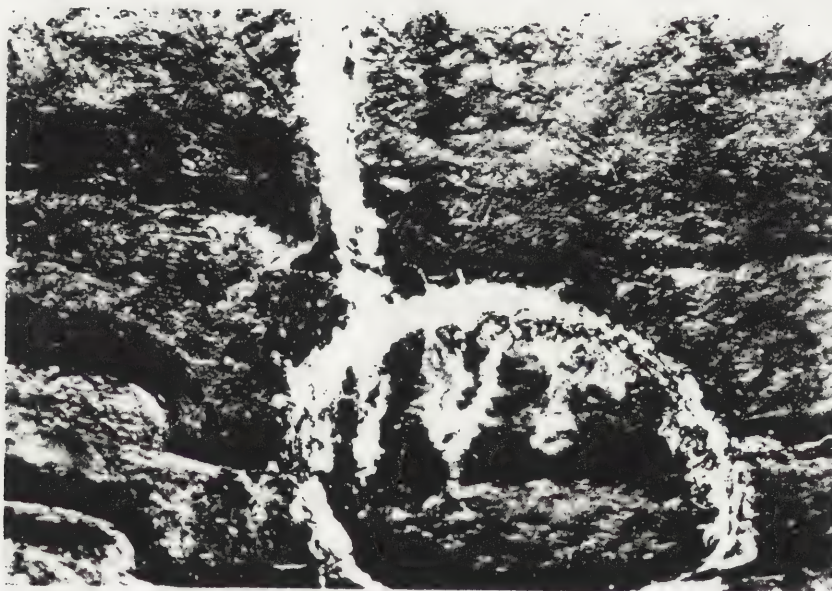


FIGURE 13. Crack filled with tin-silver solder.





FIGURE 14. Inside view of crack held together by brass tie plates and of one end of a brass tie rod.





FIGURE 15. Nickel Plating.





FIGURE 16. Aspiration and Literature after restoration.

Winter, 1972.



FIGURE 17. Pitted surface after gold plating.







ALTERATIONS MICROBIOLOGIQUES DES PIERRES

Le Laboratoire de Recherche des Monuments historiques, est chargé de la coordination des recherches sur la maladie de la pierre en France. A ce titre, il est nécessaire de centraliser les publications concernant l'altération biologique des pierres.

Nous avons aussi recherché les articles sur l'altération des pierres de monuments et des pierres en place dans la nature.

1) Altérations des roches sédimentaires

De nombreux auteurs ont étudié l'altération des roches sédimentaires par des microflore bactériennes. Delvert 1962, Thiébaud et Lajudie 1963, Krumbein et Tochon 1964, Smyk et Drzal 1963-1964, Wagner et Schwartz 1965-1967, Wagner 1965, Krumbein 1966-1969, Jaton 1971.

La microflore bactérienne peut se développer à la surface des roches, Degens 1965, Wagner et Schwartz 1965-1967, Pochon et col. 1964, Jaton et col. 1966, Cette microflore peut aussi pénétrer dans la pierre.

L'action de la flore hétérotrophe a été étudiée par Blöchlige 1931, Duggeli 1934, Polynov 1948 ; Bobritskaya 1950, Kononova 1961, Jacks 1953. C'est par la production d'acides organiques que les bactéries attaquent les calcaires. Ces acides organiques sont les suivants :

- acide formique - acide malonique - acide acétique - acide propionique - acide butyrique - acide oxalique - acide succinique - acide fumarique - acide lactique - acide pyruvique - acide citrique, acide gluconique - acide 2 céto gluconique -

.../...



acide uronique et polyuronique.

De la même manière les champignons perforent les calcaires.

L'action des algues perforantes en milieu marin a fait l'objet de nombreuses études. Chodat 1897 1898, Bornet et Flahaut 1889, Duerden 1902, Bachmann 1890-1892-1915, Boysen et Jensen 1909, Fremy 1936, Lia 1937, Wetzel 1938, Muller 1952, Degelins 1962, Fritsch 1948, Wolf 1965, Purdy et Kornicker 1958, Rusnak 1960, Bathurst 1966, Seibald 1962, Golubic 1969. En fait il s'agit de cyanophycées et d'algues vertes.

Les lichens pour leur part produisent de nombreux acides organiques Shihata 1958.

Dans cette symbiose, ce sont les champignons qui jouent un rôle prédominant (Lia 1937, Forster 1949, Krumbein 1969).

D'autre part, les bactéries autotrophes du cycle biologique du soufre et de l'azote ont fait l'objet de nombreux travaux. Les thiobacilles qui peuvent produire de l'acide sulfurique, attaquent les calcaires, les grès à ciment calcaire et les bétons ; Fochon et col. 1949-1968, Krumbein et Fochon 1964, Wagner et Schwartz 1965, Jaton 1971. Krumbein 1966 et Jaton 1971, déterminèrent la répartition des sulfates et des thiobacilles dans la roche.

Dans une étude des altérations se situant à la base du mur, en zone rurale, on a trouvé :

1) que dans le sol *Desulfovibrio desulfuricans* réduit les sulfates en produisant ainsi de l'hydrogène sulfuré. Ce dernier migre dans le mur avec les remontées capillaires.

2) Dans la zone d'altération, on note que les fortes populations de thiobacilles correspondent avec les fortes teneurs en sulfate (Jaton 1971).

Les ferments nitreux et nitriques (*Nitrosomonas* et *Nitrobacters* produisent de l'acide nitrique et attaquent les roches carbonatées ; Paine et col. 1933, Kauffman 1952 - 1960, Wagner et Schwartz 1965, Fusey et Hyvert 1964 - 1966, Krumbein 1966 - 1968 - 1969, Jaton 1971.



Selon Haine les acides organiques sont les plus actifs.
Fusey et Hyvert trouvent que les ferments nitreux et nitriques se situent aussi bien en zone altérée que sur les zones saines.

2) Altération des roches plutoniques, métamorphiques et volcaniques

L'altération microbiologique de ces roches a fait l'objet de nombreux travaux. Bachmann 1904-1911-1917, Omeliansky 1927, Novorossova et col. 1947, Levin 1949, Krassilnikov 1949-1951, Glazovskaya 1950, Jacks 1953-1965, Neher et Roher 1958, Bobritzskaya 1960, Webley et col. 1963, Henderson et col. 1963, Bagnelian et col. 1963, Duff et col. 1963, Oberlies et col. 1964, Wagner 1965, Hunkita et col. 1967, Wagner et Schwartz 1967, Pomerang et col. 1969, Silverman et Munoz 1970, Berthelin 1971.

Oberlies et col. 1964, et Berthelin 1971, ont pu suivre in situ l'altération des granites en Yougoslavie et dans les Vosges. Ces auteurs ont remarqué que l'altération était plus forte en présence d'une microflore mixte. Silverman et Munoz 1970, entreprirent les études des altérations de granite, dunite, basalte, peridotite, Andésite, granodiorite et rhyolite.

Les altérations des biotites et muscovites par les champignons ont été réalisées par Eno et Reuzer 1955, Boyle et col. 1967, Sawney et Voigt 1969, Weed et col. 1967, et Wagner et Schwartz 1967.

En comparant les spectres de diffraction de rayons x d'une arkose saine et altérée, Hyvert G. ¹⁹⁶⁹ observa la transformation de mica en montmorillonite et vermiculite.

Les plagioclases, l'orthose et l'anorthite ont été attaqués par des microflores bactériennes ; Fohlmann et Oberlies 1958, Muller et Forster 1963, Webley et col. 1963, Krumbein 1966, Wagner et Schwartz 1967.

Le quartz et le verre sont attaqués par les microorganismes ainsi que les prouvent des photographies faites au microscope électronique Oberlies et Fohlman 1958.

.../...



D'autre part, Heinen (1960 - 1962 - 1963) a mis en évidence l'absorption de silice par les bactéries. Les silicobactéries sont des bactéries qui peuvent solubiliser les cations des silicates. Ces bactéries sont des oligonitrophiles, et sont entourées par un mucus important.

Des acides organiques produits par les microorganismes sont responsables des attaques sur les silicates. Ces acides sont : l'acide oxalique (Wagner 1966), l'acide citrique, Wagner et Schwartz 1967, l'acide 2-cetogluconique.(WEBLEY et col. 1960/65)

D'autre part, le mucus bactérien et ses acides contribuent à ces altérations ; Bassalik 1913, Claus et col. 1958, Schatz et col. 1963.

En dehors des bactéries et des champignons, des lichens attaquent les roches silicifiées, Krumbein 1969, et les vitraux Mellor 1921.

En effet, les lichens produisent de nombreux acides ; Shibata 1958, Yarilova 1968, Friedmann 1968, Golubic 1969, Krumbein 1969. L'étude d'une lame mince (G. Lyvert 1969), d'arkose altérée montra que les hyphes pénètrent dans le ciment des grès et se développent sur les plans des mâcles des feldspathes et sur les bords des feuillets de biotite.

3) Mesures à prendre pour lutter contre les altérations de la pierre

Des observations qui ont été faites, il ressort que les altérations se situent dans des zones humides. En effet, l'eau peut entraîner les sels solubles responsables des altérations et d'autre part, elle permet le développement des microorganismes. Ainsi les mesures à prendre pour lutter contre ces altérations, sont l'assainissement des édifices. Dans ce but, des études sont entreprises pour :

- 1 - arrêter les remontées d'eau du sol
- 2 - arrêter la pénétration des pluies fouettantes par l'application d'hydrofuges.

Des recherches seront entreprises pour tester les produits bactéricides et fongicides.



ALEKSANDROV V. G. - 1949

La dynamique du potassium assimilable dans le "sérozium"
(terre grise) de la RSS de Turkunenie
Iochvovedenie SSSR 1949 N° 9 527/534

ALEKSANDROV V. G. - 1949

Variations saisonnières de transformation du potassium dans les
terres grises ; facteurs qui les déterminent
Dokl vsesoj. Akad selskokh Nauk Lenina SSSR N° 10 22/30

ALEKSANDROV V. G. - 1949

Mobilisation du potassium par les silicobactéries
C. R. Acad. agro. URSS 12

ALEKSANDROV V. G. - 1949

Transformation, par les bactéries, de la forme non assimilable
du potassium du sol en une forme assimilable
Dokl. Usejoj. Akad. selskokh Nauk Im Lenina SSSR 14 N° 3 34/38

ALEKSANDROV V. G. et ZAK G. A. - 1950

Les bactéries destructrices des alumino silicates
Mikrobiologa Vol 19 N° 2 97/104

ALEKSANDROV V. G. - 1951

Emploi des bactéries siliceuses dans la culture du coton
Dokl Vsesoj. Akad. Selskokh Nauk im Lenina SSSE N° 5 25/33

ALEKSANDROV V. G. - 1952

Importance des silico bactéries dans l'amélioration du
rendement du coton
Sovetsk Agron.

BACHMANN E - 1890

Die Beziehungen der Kalkflechten zu ihren Substrat
Ber. dt. bot. Geo. 8 141/145

BACHMANN E - 1892

Der Thallus der Kalkflechten
Ber. dt. bot. Ger - 10 30/37

BACHMANN E. - 1911

Die Beziehungen der Kieselplechten zu ihrer Unterlage II
Granat und Quarz
Ber. dt. bot. Ges - 29 261/273

.../...



BACHMANN E ; 1915

Kalklösende Algen

Ber. dt. Bot Ges. - 33 45/57

BACHMANN E - 1916

Ein Kalklösender Pilz

Ber. dt. bot. Ges - 34 528/539

BACHMANN E - 1917

Die Beziehung der Kieselflechten zu ihrer Unterlag III

Bergkristall und Flint

Ber. dt. Bot. Ges. -35 464/475

BASSALIK K - 1912

Über Silikatzersetzung durch Boden Bakterien und Hefen

Z. Gär. Physiol 3 - 15/42

BASSALIK K - 1913

Über silikatzersetzung durch Bodendakterien

Z Gar Physiol 2 - 1/32

BATHURST R.C.C. - 1966

Boring algae, micrites envelopes and lithifixation of molluscan biosporites

Geol. J. 5 - 15/32

BERTHELIN J. - 1971

Altération microbiologique d'une arène granitique

Science du sol, 1 suppl. au Bull. Ass. Fr. Etudes du sol 11/29

BLOCHLIGER G. - 1971

Mikrobiologische Untersuchungen an Verwitternden Schrattenkalken

Felsen, Thèse de doctorat Zurich p 102 in Krumbein 1972

BOBRISTSKAYA L. - 1950

The uptake of inorganic elements from massive crystalline rocks by lithophilous vegetations

Trudy pochv. inst. 34, 5, In Krumbein 1972

BORNET E. FLAHAUT CH. - 1889

Sur quelques plantes vivantes dans les tests calcaires des mollusques

Bull. Soc. bot. Fr. 36 - 147/176

BOYLE J.R. - VOIGT G.K. - SAWHNEY - 1967

Biotite flakes alteration by chemical and biological treatment

Science N.Y. 155 - 193/195

BOYSEN - JENSEN H - 1909

Über Steinkorrosionen an der Ufern des Fureso

Int. Revue ges. Hydrobiol Hydrogr 2 163

.... /



CHODAT R. - 1897

Algues incrustantes et perforantes
Arch. Sc. Phys. Nat. Serv IV - 3, 519

CHODAT R. - 1898

Sur deux algues perforantes de l'île de Man
Bull. Herb. Boissier S - 712 et 6-431 cité par Bachmann 1915

CLAUS D. WITTMANN H. RIFFEL BALDES A - 1958

Untersuchungen über die Zusammensetzung von Bakterien-schleimen
an deren Lösungsvermögen gegenüber schwer löslichen anorganischen Verbindungen
Arch. Mikrobiol 29 - 169/187

DEGELIUS G. - 1962

Über Verwitterung von Kalk und Dolomitgestein durch Algen
und Flechten in Hedval U.A.
Ed Chimie Dienste der Archäologie, Bautechnik und
Denkmalpflege, Göteborg 156/163

DEGENS E. T. - 1965

Geochemistry of sediments
Prentice Hall New Jersey p 341

DELVERT J. - 1962

Les grès d'Angkor Thèse complémentaire pour le doctorat des
lettres Paris pp120

DUGGELI H. - 1934

Bakteriologische Studien in Karrengebiet des Frutt
Vjschr. Naturf. Ges Zurich 79 - 63/82 in Krunbein 1972

DUCHAUFOR - VEDY - BRUCKERT - 1968

Evolution du carbone et de l'azote au cours du premier cycle
de végétation
Bull. de l'As. franc. pour l'étude du Sol. N° 1

DUFF R. B. WEBLEY D. M. - 1959

Ketogluconic acid as a natural chelator produced by soil
bacteria
Chem Ind. 24 1376

DUFF D. M. WEBLEY D. M. SCOTT R. O. - 1963

Solubilisation of minerals and related materials by γ keto
gluconic acid producing bacteria
Soil Sci. 95 - 105/115

ENO C. F. REUSZER H. W. - 1955

Potassium availability from biotite, muscovite greensand
microdine as determined by growth of *Aspergillus niger*
Soil Sci. 80 - 192/209

ETTLINGER L. - 1962

Die Bedeutung des Mikroorganismen für die Bodenfruchtbarkeit
Schweizer Landw. Forsch 3 231/252

.../...



- FORSTER J. W. - 1949
Chemical activities of Fungi
academic press N. Y. p 648 in Krumbein 1972
- FREY - 1936
Les algues specforantes
Mem. Soc. Sci. nat. Math Cherbonry 42 275/300
- FRITSCH F. E. - 1948
The structure and reproduction of Algae
pp 270/273 in vol I p 791 - pp 866/869 in vol II p 939
Press Cambridge in Krumbein 1972
- FUSEY F. HYVERT G. - 1964
Les altérations physico-chimiques et biologiques des grès
des monuments Khmers
C. R. Hebd séance Acad Scie. Paris 258 6573/6575
- FUXEY F. HYVERT G. - 1966
Biological deterioration of stone monuments Cambodia
Mono. Soc. Chem. Ind. 23 - 125/129
- HYVERT G. - 1969
Thèse de doctorat d'Université PARIS
- HYVERT G - 1970
The restauration of Borobudur
Unesco 1726 - BLS RD CLT
- HYVERT G - 1966
Actinomycètes isolés sur les grès des monuments cambodgiens
Revue de mycologie Tome 31 - 2 -
- GOLUBIC S - 1969
Distribution, Taxonomy and boring pattern of marine endolithic
algae
Am. Zool, 9, 747/751-
- GOLUBIC S - BRENT G LECATION T. - 1970 S.E.M.
Microscopy of endolithic algae and Fungi using a multipurpose
casting embedding Technique
Lethaia 3 203/209
- GOLUBIC - BRENT - LECATION - 1970
Scanning electron microscopy of endolithic algae and fungi
using a multipurpose casting embedding technique
Lethaia 3 2
- HEINEN W. - 1960
Silicium Stoffwechsel bei Microorganismen I Aufnahme von
Silicium durch Bakterien
Arch. fur Mikrobiologie 37 199/210

.../...



HEINEN W - 1962

Silicium stoffwechsel bei Mikroorganismen II
Beziehung zwischen den Silicat und Phosphat
Stoffwechsel bei Bakterien
Arch für Mikrobiologie 41 - 229/246 1962

HEINEN W - 1963

III - Einfluss verschiedener Anionen auf bakteriellen
si - Stoffwechsel
Arch für Mikrobiologie 45 - 145/161

HEINEN W - 1963

IV - Die Wirkung organischer Verbindungen, ins besondere
glucose, auf den Silicium - Stoffwechsel bei Bakterien
Arch für Mikrobiologie 45 - 162/171

HEINEN W - 1963

V - Untersuchungen zur Mobilität des inkorporierten Kieselsäure
Arch für Mikrobiologie 45 - 172/178

HEINEN W - 1967

Ion accumulation in bacterial system
Arch Biochem Biophys 120 - 86/92, 93/100, 101/107

HENDERSEN M.E.K. DUFF - 1963

The release of metallic ions from minerals, rocks and
soils by fungal activity
J. Soil Scie

HOHNK W - 1967

Über die submersen Pilze und der rumänischen schwarzmeerküste
nahe Constanza
Verhöffenth Inst. Meeresforsch Biemen 10 149/158

JACKS G. V. - 1953

Organic weathering
Sci. Prog. Lond. 41 - 301/305

JACKS G. V. - 1965

The role of organisms in the early stages of soil Formation
pp 219/226 in Hallsworth E. G., Grawford D. V., Ed
Experimental Pedology London

JATON C. POCHON J. et col. - 1966

Etude du mondmilch de grotte du Cambodge
Ann; Inst. Pasteur Paris 110 912/919

JATON C. - 1971

Contribution à l'étude de l'altération microbiologique des
pierres de monuments en France
Thèse de doctorat p 193 173 ref

KAUFMANN J. - 1952

Rôle des bactéries nitrifiantes dans l'altération des
pierres calcaires des monuments
C. D. Acad. Sci. 9 juin 1952, 234 - pp 2395/2397

KAUFMANN J. - 1953

Rôle des bactéries dans l'altération des pierres calcaires
des monuments ANTICORROSION 33/44
Anticorrosion pp 33/44 .../...



KAUFMANN J. TOUSSAINT P. - 1954

Nouvelles expériences montrant le rôle des bactéries
nitrifiantes dans l'altération des pierres de monuments
Corros. Anticor. 2 - 243/244

KAUFMANN J. - 1960

Corrosion et protection des pierres calcaires des monuments
Corros. Anticor. 8 - 87/95

KOHLMEYER J. - 1969

The role of marine fungi in the penetration of calcareous
substances
Am Zoologist 9 - 741/746

KONONOVA L.L. - 1961

Soil organic matter its nature and its role in soil formation
and soil fertility
pp 166/171

Traduction Pergamon Press N. Y. p 450 in Krumbein 1972

KRUMBEIN W. E. - 1966

Zur Frage der Gesteinsverwitterung -
Thèse de doctorat Würzburg p 106

KRUMBEIN W. E. - 1968 a

Geomicrobiology and geochemistry of lime crusts in Israel
pp 138/147 in Müller (G), Friedman (G.M.) Eds recent
developments in carbonate sedimentology in Central Europe
Springer Heidelberg pp 255

KRUMBEIN W. E. - 1968 b

Zur Frage der Biologischen Verwitterung Einfluss der Mikroflora
auf die Verwitterung in Abhängigkeit von edaphischen Faktoren
Z Allg Mikrobiol 8 107/111

KRUMBEIN W. E. : 1969

Über den Einfluss der Mikroflora auf die exogene Dynamik
(Verwitterung und Krustenbildung)
Geol Zsch 58 - 333/363

KRUMBEIN W. E. - 1972

Rôle des microorganismes dans la genèse et la diagenèse
et la dégradation de roches en place - sous presse

KRUMBEIN W. E. POCHON J. - 1964

Ecologie bactérienne des pierres altérées des monuments
Ann. Inst. Pasteur PARIS 107 - 724/732

LLOYD - 1971

Une approche des essais des inhibiteurs de lichens
Biodeterioration of materials VOL 2 185 ed A. Harry Walters
Hueck van der Plas

LOW HA. WEBLEY DR. - 1958

A plate method for estimating a numbers of phosphate dissol-
ving and acid, producing bacteria in soil NATURE 182 1317



MELLOR E - 1921

L'action mécanique des lichens dans la détérioration des vitraux des églises

C. R. soc. biol. t LXXXIV p 634

MELLOR E. - 1922

Les lichens vitricoles dans la détérioration des vitraux d'église

Rev. Gale. Bot. - mai juin -

MULLER D - 1952

Über die Furchensteine der Sübwasserkalksee und die Besiedlung mit Kalk abschneidenden Algen

MULLER G. FORSTER J. - 1963

Zum problem der Nährstofffreisetzung aus mineralen durch Boden pilze

Zentbl Bakt Parasitk II 116 372- 049

MULLER G. FORSTER

Ein Beitrag zur Dynamik Nährstofffreisetzung aus primären Mineralien mikroskopische Bodenpilze

Albrecht Thaer Arch Dtsch 1964 - 8 1 p 153

OMELIANSKI - 1927

Du role des microorganismes dans la désagrégation des essences rocheuses

Mel. Bot. off. à l'occasion du jubilé de Leningrad 1927

OBERLIES et G. POHLIANN - 1958

L'action des microorganismes sur le feldspath le kaolin et l'argile

Abh VI Int. Keramic Congrès

FAINE (S.G.) et col. - 1933

The relation of microorganisms to the decay of Building stones Phil. Trans. Roy Soc. (B) 222 - 97/127

PARKER C. D. - 1947

Species of sulfur bacterium associated with the corrosion of concrete

Nature Lond 159/437

P.A. J. VOB - 1937 (1940)

Die kalklösenden Tallophyten

Arch Hydrobiol, 31, 265/328 et 341/398 in Krumbein 1972

PUANSKAYA et NORKINA S.P. - 1956

Quelques particularités des bactéries siliceuses

Dokl vsesojuzn Akad Sk Nauk venina 21 N° 3 - 27/31

POCHON J. - 1948

Rôle des bactéries du cycle du soufre dans l'altération des monuments

C. r; Mebol séance Sci. Paris 226 - 2188/89

.../...



- POCHON J. et AUGIN J. - 1949
Formation de gypse, par voie biologique dans certaines altérations des pierres de monuments
C. R. Hebd. séance acad. Sci. PARIS 228 - 438/439
- POCHON J. et COMBIER - 1950
Rôle des bactéries sulfato-réductrices dans l'altération biologique des pierres des monuments
C. R. Hebd. séance acad. Sci. PARIS 231 p 1584/1585
- POCHON J. JATON C. - 1968
Facteurs biologiques d'altération des pierres / Technique d'étude
3ème colloque sur l'altération des pierres Bruxelles
- POCHON J. COPPIER TCHAN - 1951
Rôle des bactéries dans certaines altérations des pierres des monuments
Chimie et Ind. t 65 - 496/501
- POCHON J. TARDIEUX P. LAJUDIE J. CHARIENTIER
Dégradation des temples d'Angkor et processus biologiques
Ann. Inst. Pasteur PARIS 98 - 457/461
- POCHON J. CHALVIGNAC H.A. KRUMBEIN W.E. - 1964
Recherches biologiques sur le Mondmilch
C. hebdomadaire. Séance Acad. Sci. Paris 258 - 5113/5115
- POCHON J. JATON C. - 1967
The rôle of microbial agencies in the deterioration of stone
Chem. Ind 1967 - 1587/1589
- POCHON J. - 1968
Facteurs biologiques de l'altération des pierres
Monumentum II 40
- POCHON J. JATON C. - 1968
Facteurs biologiques de l'altération des pierres
Proc. Ist. Int. biodeterioration symposium Southampton
p 258/268 Elsevier Amsterdam.
- POLGNOV B. - 1937
The cycle of weathering Murby i London pp 220 in Krumbein 1972
- POLIGNO B. - 1948
The rôle of elements of the biosphere in the evolution of living organisms
Doklady Akad. Nauk SSSR 13 147
- POHLMANN G. OBERLIER F. - 1958
Veränderung von Feldspatoberflächen durch Mikroorganismen
Naturwissenschaften 45 - 513

.../..



- FURDY E. G. KORNICKER L. S. - 1958
Algal disintegration of Bahamian limestone coast
J. Geol. 66 - 96/99
- RUSNAK G. A. - 1960
Some observations of recent oolites
J. Sedim. Petrol. 30 - 471/480
- SAWHLEY B. L. - VOIGT G. K. - 1969
Chemical and biological weathering in vermiculite from
Transvaal
Proc. Soc. Sci. Soc. Am. 33 625/629
- SCHATE A - 1963
Soil microorganisms and soil chelation
The pedogenic action of lichens and lichen acids
Agriculture Food Chem 11 112/118
- SCHWABE G.H. - 1970
Zur Okogenese auf Surtsey
Schr. naturw. Ver. Schlow. Holst. Sinderband 1970 - 101/120
- SCHALSCHA - ALBELT - SCHATZ - 1967
Chelation as a weathering mechanism
I - Effect of complexing agents on the solubilization of iron
from minerals and granodiorite
Geoch. et cosm. Acta 1967 VOL 31 - 587/596
- SEIBELD E - 1962
Untersuchungen zur Kalkfällung und Lösung am Westrand der
Great Bahama Bank Sedimentology 1 50/74
- SHIBATA S - 1958
Essential compounds of lichens
pp 516/623 in Krumbein 1972
- SIYK B. M. DZIAL L. - 1963
Lithobiology, a new branch of natural sciences
Przegl. Geogr. 35 - 651
- SIYK B. L. DZIAL L. 1964
Research on the influence of microorganisms on the development
of Karst phenomena
Geogr. prol. 22 - 57/60 ou Erkunde 1964 XVIII p 102
- SIYK - DZIAL -
Untersuchungen über den Einfluss von Mikroorganismen auf das
Phänomen der Karstbildung
Erkunde band XVIII pp 102/113
- SIYK ETTLINGER - 1963
Recherches sur quelques espèces d'Arthrobacters fixatrices
d'azote isolées des roches karstiques alpines
Ann. de l'Inst Pasteur 105 N° 2
- TESIC Z et TODOROVIC - 1952
Contribution à l'étude des bactéries silicatées
Zemljuje Biljke jugosl Vol 1 p 3/17



TESIC Z. et TODOROVIC - 1953
ATTI VIe congrès Int. Microbial ROMA 3 - 518 -395

THIEBAUD J. LAJUDIE V. - 1963
Associations bactériennes et altérations biologiques des
monuments en pierre calcaire
Ann. Inst. Pasteur PARIS - 105 - 353/358

WAGNER - SCHWARTZ - 1965
Geomikrobiologische Untersuchungen
Untersuchungen über die mikrobielle Verwitterung von Kalkstein
im karst
Zeitschrift für Allg Mikrobiologie 5 1 1965 - 52/76

WAGNER H. SCHWARTZ - 1963
Behaviour of a suspension of microbes migrating
through sediments under marine and limnic conditions
pp 179/187 in Oppenheimer C.H. Ed Symposium on Marine
Microbiology Thomas, Springfield pp 769

WAGNER H. - 1965
Untersuchungen über die Rolle der Bakterien bei der Verwitterung
von Sedimentgestein Thesis Grefswald 1965 in Krumbein 1972

WAGNER H. - 1966
Vorkomen und Rolle Oskalotverwertender Mikroorganismen bei
Verwitterungsprozessen
Z Allg Mikrobiol. 6 - 197/209

WAGNER H. SCHWARTZ W. - 1967
Über das Verhalten von Bakterien auf der Oberfläche von
Gesteinen und Mineralen und ihre Rolle bei der Verwitterung
Z. Allg. Mikrobiol. 7 - 33/52

WAGNER H. SCHWARTZ W. - 1967
Verwertung von Gesteins- und Mineralpulvern als Mineral-
saquelle für Bakterien
Z. Allg Mikrobiol 7 - 129/141

WEBLEY D. H. DUFF E. B. - MITCHELL W. A. - 1960
A plate method for studying the breakdown of synthetic and
natural silicates by soil bacteria
NATURE Lond. 188 - 766/767

WEBLEY D. H. DUFF E. B. - 1962
A technique for investigating localized microbial development
in soil
NATURE 194-364

WEBLEY (D. H.) HENDERSON (M.E.K.) TAYLOR (J. F.) - 1963
The microbiology of rocks and weathered stones
J. Soil. Sci. 14 - 102/112

.../...



WEBLEY (D.L.) DUFF (R.B.) - 1965

The incidence in soils and other habitats of microorganisms
producing 2 Keto gluconic Acid
Pl; Soil 22 - 307/313

WEED S. B. DAVEY C. B. COOK M. G. - 1969

Weathering of mica by fungi
Proc. Soil. Sci Soc. Am. 33 - 702/706

WETZEL W. - 1938

Die Schätzenzerstörung durch Mikroorganismen Erscheinungsform
Verbreitung und geologische Bedeutung in Gegenwart und
Vergangenheit
Kieler Meeresforsch 2 - 255/272

WOLF K. H. - 1965

Grain size diminution of algal colonies to micrite
J. Sedim Petrol. 35 - 420/427

WOOD P. A. - IAC RAE - 1972

Microbial activity in sandstone deterioration
I. C. Int. Biod. Bull. 8 - 1 - 25/27

YARILOVA - 1968

The role of lithophilous lichens in the weathering of massive
crystalline rocks.
CSFTI Trans 68 - 15142 22p from Pochvove de nye 3 533/548 1947



ADDITIF BIBLIOGRAPHIQUE

BUERDEN J. E. - 1902

Rock boring algae as agents in the disintegration of corals
Bull. Am. Mus. nat. Hist. - 16 : 323-332

GLASSOVKAYA A. - 1950

The effect of microorganisms in process of weathering
primary minerals
Izv. Akad. Nauk. SSSR 6 : 79/100 (traduit CSFTI 68-15764)

HINTIKKA V. et col - 1967

Notes on the effect of the fungus Hydnellus Ferrurinum
Karst. on forest soil and vegetation
Commentat. Inst. for Fenn. 62 : 3/22

KRASSILNIKOV N. A. - 1949

The role of microorganisms in the weathering of rocks
Mikrobiologiya 18 - 318/323

LEVIN - F. M. - 1949

The role of lichens in the weathering of limestones and
Diorites
Vest. mosk. gos. Univ. 2

NOVOROSSOVA L. E. - RELEZOV - SUSHKINA - 1947

The decomposition of aluminosilicates by soil bacteria
Dokl. Akad. Nauk SSSR 58 : 655/658

SILVERMAN M.P. MUNOZ E. - 1970

Fungal attack on rock : Solubilization and altered infrared
spectra
Science N. Y. 169 : 985/987







gramme "NUCLEART"

UTILISATION DU
YONNEMENT GAMMA
POUR LA CONSERVATION DES
BIENS CULTURELS

LA PIERRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
SECTION D'APPLICATION DES RADIO-ELEMENTS
CONSEIL INTERNATIONAL DES MUSEES (ICOM)





ICOM 3/72/10

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

Département des Radioéléments

Section d'Application des Radioéléments

CONTRIBUTION AU TRAITEMENT DE LA PIERRE

L. de NADAILLAC



019235 38

Rapport n° SAR-G/72-21/LN

Août 1972



Dans ce programme nous ne considérons pas le traitement des pierres en oeuvre, mais au contraire celui des objets, des fragments ou d'une manière générale des parties démontables d'éléments plus importants. Ceci n'est pas une limitation imposée mais plutôt la marque d'une étape préliminaire du travail qui, en nous permettant de nous familiariser avec le matériau, nous donne la possibilité de mettre au point des solutions encourageantes.

La presque totalité des problèmes posés par la conservation de la Pierre provient de sa porosité. Celle-ci entraîne, par des processus que l'on commence à bien connaître, la fragilisation des couches superficielles amenant tôt ou tard la disparition des éléments artistiques d'un décor ou d'une sculpture.

Le remplissage de la plus grande partie des vides existants à l'intérieur des matériaux pierreux par un monomère ou un mélange de monomères polymérisés ensuite "in situ" par l'action du rayonnement γ constitue une direction de recherche très prometteuse. D'autant plus intéressante que de nombreux travaux ont été effectués, dans ce domaine, pour l'amélioration du Béton par des organismes comme le Laboratoire de Brookhaven associé au U. S. Bureau of reclamation. Les résultats obtenus par ces recherches, et les perspectives qu'elles ouvrent pour le traitement des matériaux anciens méritent qu'on en résume ici les points les plus importants.

A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET ESSAIS PRELIMINAIRES.

Avec des taux d'imprégnation (Poids de polymère inclus rapporté au poids initial du matériau) de l'ordre de 6 à 7% toutes les propriétés mécaniques du béton sont très fortement augmentées. Par exemple, en utilisant pour l'imprégnation du Métacrylate de Méthyle, la résistance à la compression est multipliée par 3,8, le module d'élasticité par 1,8, la résistance à la traction par 3,9, la résistance à la rupture par 3,6, à l'impact par 1,7 (L hammer), etc... Les propriétés du matériau imprégné puis polymérisé sous rayonnement



sont supérieures de 15 à 25% aux propriétés du même matériau imprégné et polymérisé par voie chimique. D'autre part, toujours pour du béton, l'absorption d'eau est réduite de 95% et la résistance aux intempéries est considérablement augmentée. La résistance aux cycles gel-dégel (-12°C à $+21^{\circ}\text{C}$ au centre de l'échantillon) est améliorée de façon particulièrement spectaculaire : alors que le témoin perd 26,5% de son poids en 590 cycles, l'échantillon traité (MAM) perd 0,5% en 2420 cycles. Il en est de même pour la tenue aux sulfates et à l'eau distillée bouillante. Il faut malgré tout signaler un point sombre dans ce brillant panorama : l'aspect des échantillons traités est beaucoup plus sombre ou même vitreux que celui des parties témoins.

Tous ces résultats sont valables également pour les autres systèmes de monomères étudiés : Styrène, Acrylonitrile, Styrène/Acrylonitrile 60/40, Chlorure de Vinyle, Acétate de Vinyle, Diallyl Phthalate, Styrène/Polyester, Styrène/Epoxy, etc... Ces deux derniers donnant, au moins pour le béton, les meilleurs résultats.

Un autre rapport, paru depuis le début de nos propres travaux, et concernant le traitement de la roche des galeries de mine, signale l'intérêt de l'emploi de monomères un peu plus visqueux que le Styrène ou le Métacrylate de Méthyle purs. Ce même texte montre également que le contenu en eau des roches devient important au dessus de 10 à 20% des volumes vides.

Au cours de nos essais préliminaires, nous avons mis également en évidence ces deux phénomènes, en montrant les drainages produits au cours de la polymérisation par la faible évaporation d'un monomère à tension de vapeur trop forte et viscosité trop basse. De même nous avons pu remarquer la faible différence des taux d'imprégnation obtenus avec des calcaires séchés et d'autres maintenus, au préalable, en atmosphère saturante.



Nos premières expériences ont été réalisées sur des grès tendres (Molasse) et des calcaires (Bernais) en utilisant du Métacrylate de Méthyle. La réaction de polymérisation, exothermique, voit sa vitesse et donc le dégagement de chaleur croître avec le débit de la dose du rayonnement auquel on soumet l'échantillon après imprégnation. Or, même en utilisant des débits de doses faibles on observait des remplissages de polymère défectueux surtout dans les zones de fractures. C'est cet indice, que l'on retrouve également dans le problème de l'imprégnation des bois très atteints, qui nous a amené à utiliser dans une deuxième phase un mélange de Styrène et de Polyester (Stratyl A 228).

Quelques essais sur des grès et des calcaires nous ont permis de définir des conditions de traitement que nous avons toujours utilisées depuis, ce sont :

- Vide partiel (10 mm Hg) pendant 5 heures suivies de l'introduction du monomère.

- Pression d'azote (de 2 à 5 Kg/cm²) pendant 16 heures, puis vidange du surplus de monomère et ouverture de la cuve.

- Irradiation à des débits de doses de l'ordre de 0,1 à 0,3 Mégarads/heure, pour des doses totales de 2 à 2,5 Mégarads.

Les conditions de l'imprégnation n'ont pas été optimisées, et en particulier, les durées sont certainement beaucoup trop longues au moins pour les échantillons que nous avons actuellement à traiter. Les caractéristiques de la cuve actuelle de traitement sont : diamètre 0,80 m, longueur 3,20 m, pression maximum de service 10 Kg/cm², capacité du stockage de monomère 2300 litres.

Après ces essais, dont le but était de nous aider à définir des objectifs, nous avons entrepris de traiter simultanément :

(1) Un mégarad = 10^6 Rads = 10^8 erg/g.



- des échantillons de 4 types de calcaires modernes, c'est à dire prélevés directement en carrière.
- des échantillons provenant de matériaux déjà employés (Saint Antoine de Compiègne et la Cathédrale du Havre) aimablement fournis par la Direction de l'Architecture du Ministère des Affaires Culturelles.

Malheureusement, seuls les premiers ont pu, grâce à la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (DGRST), être testés de façon intéressante par le Centre expérimental de recherches et d'études du bâtiment et des travaux publics (CEBTP).

B. ESSAIS D'IMPREGNATION DE PIERRES CALCAIRES "MODERNES".

a. Les conditions expérimentales.

Pour avoir une idée de l'influence du traitement sur les propriétés des matériaux, quatre natures de roches calcaires ont été retenues :

- Saint-Waast-lès-Mello, de porosité moyenne : 41%.
- Tuffeau de Touraine, " : 45%.
- Tervoux construction, " : 24%.
- Larrys dur moucheté, " : 7%.

Pour estimer l'amélioration, deux types d'essais ont été choisis :

- Remontée capillaire sur des cubes de 7 cm d'arête.
- Cycles de Gel-Dégel avec détermination du module dynamique sur des éprouvettes de 7x7x28 cm.

Dans l'essai de remontée capillaire, les cubes réservés au traitement ont été essayés avant et après imprégnation, puis au bout de 25 cycles de 15 heures à 50°C suivies de 9 heures dans l'eau à



température ambiante. (Voir tableau 1). Le coefficient de capillarité C mesuré correspond à :

$$C = \frac{100 \text{ g}}{s \sqrt{t}}$$

avec g : masse d'eau absorbée en grammes au temps t, et s : surface de contact avec l'eau en cm^2 .

Dans l'essai de gel-dégel, les cycles, d'une durée unitaire de 6 heures, comprennent : gel dans l'air à -15°C puis dégel dans l'eau ($+15^\circ\text{C}$) arrivant dans la cuve, à la fin du cycle l'eau se refroidit sous l'effet du contact avec les éprouvettes gelées et atteint une température de $+3^\circ\text{C}$ environ. Nous n'avons pas la température à l'intérieur des échantillons. On mesure l'augmentation de masse par rapport au poids sec et, par un générateur électrodynamique de vibration, la fréquence de résonance longitudinale de l'éprouvette. Cette dernière mesure donne le module dynamique. On a pour des éprouvettes de $7 \times 7 \times 28 \text{ cm}$:

$$E_d = 228,3 \cdot F^2 \cdot M \cdot 10^{-5}$$

avec : E_d = Module dynamique en Kg/cm^2

M = Masse de l'éprouvette en grammes

F = Fréquence de résonance longitudinale en Hertz.

Le traitement d'imprégnation a été effectué comme indiqué plus haut ; l'irradiation des cubes a eu lieu dans l'air. L'une sur les trois grandes éprouvettes de chaque catégorie a été enveloppée d'une feuille d'aluminium avant irradiation, les deux autres étant traitées normalement.

b. Les résultats des essais de remontée capillaire. (Voir tableau 1).

Le tableau 1 donne les résultats de ce coefficient de remontée capillaire avant imprégnation, après traitement et après les 25 cycles précédemment décrits. La diminution de capillarité est très



TABLEAU 1 : ESSAIS DE REMONTEE CAPILLAIRE

nature	n°	T%	K%	Coefficient de capillarité		
				Avant traitement	Après traitement	Après 25 cycles
uffeau	7/6	33,6	87,6	38	0,8	4,8
uffeau	7/12	32,3	85,4	39	0,8	3,5
uffeau	7/18	32,6	85,4	41	0,8	3,1
int-Waast	1/9	19,6	72,0	28	1,2	1,4
int-Waast	2/10	19,8	72,0	39	0,9	2
int-Waast	2/12	19,6	71,4	32	1,4	1,4
ervoux	KC. 1	9,4	73,1	8,6	0,2	0,2
ervoux	KC. 2	9,2	72,0	9,3	0,5	0,7
ervoux	KC. 3	8,4	66,8	8	0,3	0,3
rrys	LA. 7	5,6	167 ?	2,6	0	0
rrys	LA. 8	5,7	171 ?	2,6	0	0
rrys	LA. 9	5,6	167 ?	2,6	0	0

T = Taux d'imprégnation = $\frac{\text{Poids de polymère inclus}}{\text{Poids initial de l'échantillon}}$ exprimé en %

K = Coefficient de remplissage = $\frac{\text{Volume interne rempli de polymère}}{\text{Volume interne libre avant traitement}}$ exprimé en %

te : Les résultats, apparemment aberrants, obtenus pour le coefficient de remplissage de la pierre de Larrys, ne semblent pouvoir s'expliquer que par une erreur sur la valeur de la porosité.



sensible pour toutes les variétés de pierre, son augmentation, après les cycles thermiques est plus forte dans le cas de la roche la plus poreuse, qui est aussi la plus imprégnée et la mieux remplie. Ceci est certainement provoqué par les fissurations entraînées par la différence entre les coefficients de dilatation thermique du matériau et du polymère. De plus, la coupe des cubes ayant servi à ces essais montre, surtout après les avoir trempés dans un colorant, que cette pierre de tuffeau n'est pas imprégnée de façon aussi homogène que les autres : en particulier, les premiers millimètres (de 2 à 5 selon les endroits) ont selon toute vraisemblance un taux d'imprégnation beaucoup plus faible. Il y a donc une discontinuité de structure très nette puisque l'on passe pratiquement de la pierre seule en surface à un alliage pierre-polymère en profondeur. Ceci pourrait sans doute expliquer la différence de comportement entre le Tuffeau et les autres roches dont l'imprégnation ne présente pas cette discontinuité.

c. Les résultats des essais de gel-dégel. (Voir tableaux 2 et 3).

Les tableaux 2 et 3 montrent les résultats de ces essais. On remarque que les taux d'imprégnation (T %) et les coefficients de remplissage (K %) sont plus élevés que pour les cubes de l'essai précédent. De plus, les éprouvettes irradiées dans du papier d'aluminium présentent des taux plus forts que ceux des échantillons irradiés dans l'air. Ceci est caractéristique d'une légère évaporation du monomère pendant les premières heures de sa polymérisation. Nous verrons plus loin comment on peut résoudre ce problème en évitant ainsi un emballage délicat des objets d'art. Il faut noter également l'importance de l'influence du taux d'imprégnation indiqué par les différences sensibles d'absorption d'eau en fin d'essai, cette différence étant d'autant plus forte que la porosité naturelle du matériau est plus grande.



TABLEAU 2 : RESULTATS DES ESSAIS DE GEL-DEGEL

Nature	n°	T%	K%	Irradation dans		Abs. eau fin essais Traitées	essais Témoins
				Air	Alu.		
Tuffeau	7/1	35,7	91,4	X		3,1%	
Tuffeau	7/8	37,0	95,0		X	1,2%	31,5% environ
Tuffeau	7/13	35,4	90,9	X		3,0%	
Saint-Waast	2/6	20,7	74,9	X		2,9%	
Saint-Waast	3/3	21,8	79,2		X	1,1%	18,2% environ
Saint-Waast	3/10	20,0	73,5	X		2,4%	
Tervoux	KC. 8	12,4	92,5		X	0,9%	
Tervoux	KC. 10	11,6	87,4	X		1,6%	11,0% environ
Tervoux	KC. 11	12,5	89,6	X		1,6%	
Larrys	LA. 1	5,8	168 ?		X	0,37%	
Larrys	LA. 2	5,8	167 ?	X		0,4%	5,3% environ
Larrys	LA. 3	5,5	161 ?	X		0,35%	

Pour la signification de T% et de K%, ainsi que pour la remarque concernant le coefficient K de la pierre de Larrys, voir le tableau 1.



TABLEAU 2 : RESULTATS DES ESSAIS DE GEL-DEGEL (Suite 1)

Nombre de cycles à la rupture		Type d'altération à la rupture	
Traitées	Témoins	Traitées	Témoins
206		Cloques	Nombreux éclats
118	52 ; 42 et 38	Cloques, fendue	
206		Cloques et éclats	
206		Aucune	
206	12 ; 10 et 14	petites plaques exfoliantes	Rupture
66		Rupture	
50		décollement pelliculaire	
102	44 ; 76 et 36	"	Eclats et décollements
88		"	
176		Aucune	
176	80 ; 82 et 80	Aucune	Eclats et fissures
176		Aucune	



TABLEAU 3 : RESULTATS DES ESSAIS DE GEL-DEGEL (Suite 3).

<u>Modules traitées</u>	Valeur moyenne de la			Valeur moy.		
	Fréquence à 10 cycles		<u>Mod. traitées</u>	de la Fréqu.		Mod. trai
Modules témoins	Traitées	Témoins	Mod. témoins	à 50 cycles		tées
				Traitées témoins		Mod. té- moins
3,2	5090	1870	7,4	5070	1530	11,0
1,9	6315	3890	2,65	6110	rupture avant 50 cycles	
1,6	6860	4770	2,07	6780	4570	2,2
1,15	8250	7450	1,23	8190	7380	1,20



Le type d'irradiation (dans l'air ou dans l'aluminium) ne semble pas jouer un rôle significatif sur le nombre de cycles supportés par les échantillons avant apparition des défauts. De même, ces altérations produites paraissent plutôt liées à la nature de la roche qu'au type de traitement subi.

Le tableau 3 montre les valeurs de la fréquence de résonance longitudinale, donc du Module dynamique, pour les échantillons traités et témoins dans leur état initial ou après 10 et 50 cycles de Gel-Dégel. On remarque que l'écart entre les roches "dures" et les roches "tendres" est réduit par le traitement, que la perte des propriétés mécaniques au cours des cycles est beaucoup plus faible pour les échantillons imprégnés de monomères que pour les témoins et enfin, qu'il ne semble pas y avoir de corrélation bien nette entre les fréquences de résonance et les taux d'imprégnation ou les taux de remplissage. Par contre, le rapport des modules traités/témoins est à peu près proportionnel au taux d'imprégnation et donc à la quantité de polymère contenue dans l'échantillon.

C. ESSAIS D'IMPREGNATION DE PIERRES CALCAIRES "ANCIENNES"

Ces mesures sur des matériaux modernes montrent l'intérêt de cette technique d'imprégnation, cependant un certain nombre de défauts ou de difficultés devaient trouver des solutions avant que l'on puisse envisager une extension vers le traitement des pierres anciennes.

Le béton et les pierres modernes, que nous avons traité, avaient été séchés dans une étuve à 105°C avant l'imprégnation. Si une telle phase de traitement reste possible industriellement il est difficile de la concevoir pour des pierres anciennes fragiles, remplies de sels divers susceptibles de se transformer sous l'action de la chaleur. Nous avons alors essayé des traitements sur des



matériaux anciens simplement séchés à la température ambiante pendant quelques semaines. Les taux d'imprégnation obtenus sur des calcaires provenant de l'église Saint-Antoine de Compiègne et de la Cathédrale du Havre ont été pratiquement identiques à ceux obtenus après un passage à l'étuve. Depuis nous avons pu constater qu'une quantité d'eau voisine de 10% de la quantité maximale absorbable par la pierre ne constituait pas un obstacle majeur. Au delà de ces 10% le taux d'imprégnation baisse de façon sensible (l'eau n'est pas soluble dans le monomère). Il suffit donc de laisser sécher les matériaux pendant une durée qui reste à déterminer, mais qui dépend du contenu initial, des dimensions, et du degré hygrométrique de l'ambiante pour pouvoir effectuer le traitement d'imprégnation de façon satisfaisante.

L'aspect des matériaux traités, beaucoup plus foncés que l'original, n'était pas satisfaisant : la roche gardait une teinte proche de celle qu'elle présentait sous la pluie. Des tentatives de nettoyage après polymérisation ne furent pas concluantes. Des essais de mise en solution du monomère de surface entre l'imprégnation et la polymérisation n'aboutirent qu'à drainer le monomère sans modifier cet aspect foncé. Finalement, l'irradiation dans l'eau a donné une excellente solution à ce problème les pierres ainsi traitées ayant un aspect indiscernable de l'original. De plus, l'évaporation étant nulle, le taux d'imprégnation est plus élevé que dans l'air, ce qui résoud également le léger drainage signalé plus haut.

Il reste encore à résoudre le difficile comportement thermique de cette juxtaposition de pierre et de polymère que constitue le matériau imprégné. Les tentatives effectuées en utilisant des mélanges imprégnants plus souples (comportant de l'acrylate de butyle, par exemple) n'ont pas été concluantes. La polymérisation de ces produits étant beaucoup plus exothermique que le styrène-Polyester,



entraîne l'obligation de refroidissements très puissants même pour des vitesses de réaction très faibles. Nous espérons malgré tout arriver à une solution dans les prochains mois.

CONCLUSION

Ces premiers résultats montrent qu'au prix de quelques efforts, on doit pouvoir assez rapidement mettre au point une méthode de traitement des pierres meubles ou amovibles, qui tout en assurant un renforcement mécanique certain, stopperait quasi-totalement la circulation de l'eau et donc le travail des sels responsables de la plupart des dégradations. Ceci devrait permettre d'assurer une meilleure conservation de ces éléments d'architecture qui font le décor de nos monuments.



ORGANISMES ASSOCIES A LA RECHERCHE

Section d'Applications des Radioéléments
(C.E.A.).

Comité international de Conservation du
Conseil International des Musées. (I.C.O.M.)
Délégation Générale à la Recherche Scienti-
fique et Technique.

Ministère d'État chargé des affaires culturelles :

- Direction de l'Architecture :
 - Laboratoire du Château de Champs.
- Direction des Musées de France :
 - Laboratoire des musées de France.
 - Laboratoire du musée des arts et tradi-
tions populaires.
 - Musée des arts africains et océaniens.
- Inventaire général des monuments et riches-
ses artistiques de la France.

Centre National de la Recherche Scientifique :

- Centre de recherches sur la conservation
des documents graphiques.

Ministère de l'Éducation Nationale :

- Musée de l'Homme.

Centre Technique de l'industrie des papiers,
cartons et cellulose, Grenoble.

Centre Technique du Bâtiment et des Travaux
Publics, Paris.

Institut Royal du Patrimoine Artistique,
Bruxelles.

Centre International d'études pour la conser-
vation et la restauration des biens culturels,
Rome.

Laboratoire du musée National Suisse, Zurich.

Nous tenons à remercier ici tous les organismes
et services qui nous ont permis de mettre au
point ce programme de recherches.

Pour tous renseignements complémentaires, s'adresser à
M. de NADAILLAC - CENG - SAR, CEDEX 85 GRENOBLE GARE
Tél. (76) 97.41.11. Poste 33.76.





4/4
REUNION DU COMITE DE L'ICOM POUR LA CONSERVATION

Madrid , 2 - 7 octobre 1972

Historique et Perspectives d'analyse des encres noires manuscrites

par

Monique DE PAS et Françoise FLIEDER

8981 39

Centre de Recherches sur la
Conservation des Documents Graphiques
Paris



Nul n'ignore les altérations provoquées par certaines encres et les problèmes qu'elles posent continuellement aux conservateurs, archivistes et restaurateurs ; ces dégradations prennent, en général, deux aspects :

- corrosion du support, transformé parfois en véritable dentelle ;
- pâlissement progressif de l'écriture.

Ces deux phénomènes sont intrinsèquement liés à la nature de l'encre utilisée, ainsi qu'aux interactions inévitables entre celle-ci et le support.

Il était nécessaire pour résoudre ces problèmes d'acquérir une connaissance solide du matériau "Encre". Ces mêmes données guideront peut-être aussi les historiens pour la datation et la localisation des manuscrits. Nous avons donc rassemblé et étudié un grand nombre de documents traitant de ce thème tant au point de vue historique que scientifique.

On s'est alors demandé quelle encre avait fait son apparition la première et jusqu'à quelle époque son usage s'est répandu, en quel lieu et à quel moment de l'histoire une autre sorte d'encre est apparue ; s'il y a eu usage simultané de plusieurs espèces d'encres et si l'une a définitivement supplanté les autres. Bien entendu, certains documents qui n'ont pas encore été examinés de près à l'heure actuelle peuvent être susceptibles de modifier demain nos conclusions.

Le sujet étant très vaste, nous avons cru bon de le limiter provisoirement à deux principales catégories : les encres à base de carbone et celles au tannate de fer. Les encres de couleur, les encres sympathiques, les encres modernes, les encres d'imprimerie ont été délibérément écartées pour le moment, cependant elles peuvent être occasionnellement mentionnées dans la bibliographie.



HISTORIQUE

Depuis les temps les plus reculés, l'homme a cherché à s'exprimer en utilisant comme support les matériaux les plus divers : pierre, bois, cuivre, soie, papyrus, cuir, parchemin, papier. Les messages transmis nous sont parvenus sous des formes extrêmement variées : sculptures, hiéroglyphes, gravures, etc ... Cependant, la forme qui nous est la plus familière est l'écriture tracée au moyen d'un composé laissant des traces colorées sur les différents supports. Cette substance est appelée encre.

De quand date exactement la première apparition de l'encre dans l'histoire et quelle en est sa composition ? Il semble qu'il soit bien difficile de le préciser.

Apparition des encres à base de noir de fumée

Selon GUARESCHI (68), l'usage de l'encre sur papyrus remonterait en Egypte à 2500 ans avant J.-C. ; il s'agirait d'encre fabriquée avec du noir de fumée mélangé à de l'huile ou à de la gomme.

En ce qui concerne la Chine², certains auteurs comme MITCHELL (124), GUARESCHI (67), MARGIVAL (116), situent l'apparition de la première encre vers 2600-2500 ans avant J.C.

"Les historiens du Céleste Empire font remonter l'invention de l'encre à Tien-Tchen qui vivait sous le règne de Houang-ti 2697-2597 avant J.-C.", JAMETEL (84). Selon GUARESCHI (68), MITCHELL (126) et CHAMPOUR (29), ces deux derniers s'inspirant des écrits de JAMETEL (84), l'encre employée alors était bien différente de celle que nous connaissons : "C'était une sorte de laque que l'on déposait sur de la soie au moyen d'un bâton de bambou ...".

Par la suite, on remplaça la laque par une pierre noire^{*} que l'on délayait dans de l'eau.

* Nous ne savons pas à quoi correspond cette pierre pour le moment, mais des recherches sont en cours qui nous permettront peut-être de résoudre ce problème.



De 220 à 160 ans avant J.-C., on commença à faire l'encre avec du noir de fumée produit par la combustion de la laque et du charbon de bois de sapin. Cette dernière encre se vendait sous forme de boule et son usage facile la fit bientôt préférer à la pierre des anciens. Pour obtenir l'encre en partant du noir de fumée ou d'un produit calciné, il a fallu utiliser un liant ; cette substance est de première importance car elle détermine la qualité même de l'encre : on a utilisé jadis de la colle de corne de rhinocéros, de corne de cerf*, puis de la colle de boeuf et de poisson. JAMETEL (86) nous précise toutefois que "les Chinois se sont servi quelquefois pour écrire d'une matière noire qu'ils tiraient des intestins d'un poisson ... qui n'est sans doute que la seiche".

A une époque moins éloignée, VITRUVÉ, ingénieur et architecte romain, donne une recette à base de noir de fumée (190). Ce noir était obtenu dans une espèce de four à entrée d'air limitée où on faisait brûler de la poix. La suie se recueillait dans un tuyau adjoint au four et on la mélangeait à de la gomme. DIOSCORIDE⁽⁴⁰⁾ donne également une recette d'encre à base de suie mélangée à de la gomme. Cette préparation avait de plus, selon DIOSCORIDE, le pouvoir de guérir les blessures !!! Nous retrouvons aussi dans PLINÉ (livre XXXV, § 25, passage intitulé "Atramentum") une formule détaillée d'encre préparée à partir de noir de fumée et mélangé à de la gomme qu'on laisse ensuite sécher au soleil.

Dans un ouvrage écrit en 1025, Ibn BADIS (8)** fait déjà une distinction très nette entre les encres à base de suie (chapitre 2) et les encres à base de tannin (chapitre 3). Les encres dites de Chine, d'Inde, de Koufa, de Perse, d'Iraq entrent dans la première catégorie ; cependant, des différences

* Cet usage aurait été introduit en Chine par les Coréens

** Protecteur des arts et des artistes, né à AL-Mansuriyyah près de Kairouan (1007-1061)



résident dans le choix de la matière première utilisée pour obtenir la suie : en général une substance végétale. La gomme arabique était très communément employée, en tant que liant ; le blanc d'oeuf l'était plus spécifiquement en Iraq. Martin LEVEY (98) a relevé dans Maïmonide^{*} une recette d'encre à base de substances carbonées susceptible d'être effacée : "Prenez du noir de charbon obtenu à partir de peaux de raisin écrasées, du noir de fumée obtenu à partir d'huile par exemple l'huile d'olive, de la poix, de la colophane. Mélangez le tout avec le charbon de bois en poudre, ajoutez-y gomme arabique et miel. Faites-en des galettes bien plates. Lorsque ces galettes sont dissoutes dans l'eau, un beau liquide noir est obtenu que l'on peut effacer. En deux ou trois ans, il pâlit et disparaît par la suite sans laisser de traces".

En définitive, les encres les plus anciennes sembleraient être des encres au carbone, préparées à partir de noir de fumée, le liant pouvant être de l'huile, de la gomme ou de la colle comme en Chine. Elles se présentent sous forme solide (bâton d'encre qu'on dilue dans un solvant au moment de l'écriture comme en Chine) ou sous forme de suspension plus ou moins visqueuse. Les différences résident donc dans le choix du liant, des substances à brûler (huile, poix, résineux, bois, plantes ...) et dans les techniques de fabrication plus ou moins subtiles. L'obtention du noir de fumée était par exemple très différente suivant la région où on se trouvait. Il est indiscutable que les Chinois possédaient une technologie extrêmement poussée. Les fourneaux réservés à la combustion avaient une structure particulière et la fumée était dirigée à travers de nombreux compartiments où le noir de fumée se déposait. L'encre la

* Philosophe et médecin juif du XIIe siècle résidant en Egypte



recherchée était fabriquée à partir d'un noir de fumée impalpable qui se condensait à l'extrémité la plus éloignée du four.

Les opérations nécessaires pour fabriquer l'encre de Chine sont extrêmement nombreuses et pour avoir une information plus détaillée, il faut se référer aux ouvrages de JAMETEL (83), JULIEN (Stanislas) (87, 88), Paul CHAMPION (27), MITCHELL (123), CHAMPOUR-MALEPEYRE-VILLON (28).

En Occident, en dehors des textes de VITRUE, DIOSCORIDE, PLINE, on ne retrouve apparemment aucune autre référence aux encres au carbone. Il semblerait donc qu'en Extrême et Proche-Orient, l'usage de ces encres ait été très répandu, alors qu'en Occident cette sorte d'encre était pratiquement inconnue. Signalons cependant que les renseignements que nous avons recueillis concernant la fabrication des encres en Occident pour la période du 1er au XIe siècle sont très limités.

Evolution des encres au fer

Selon MARGIVAL (117) et PARTINGTON (137), PHILON DE BYZANCE (2e siècle avant J.-C.) fait déjà mention d'une encre au tannate de fer : "l'écriture avec une infusion de galles est invisible lorsqu'elle sèche, mais humectée avec une solution de vitriol, elle devient noire".

THEOPHILE (XIe siècle ?) donne une recette d'encre à base de tannin auquel on ajoute du sulfate de fer. Le tannin est obtenu en faisant macérer des bois d'aubépine dans de l'eau (celle-ci ayant pour effet d'épuiser le bois de ses substances tannantes).

Dans Ibn BADIS (1025) déjà cité, les encres au tannate de fer décrites sont très classiques : solution de produits tannants à laquelle on ajoute du vitriol. Le tannin utilisé



était extrait des "noix de galle"^{*}. Le vitriol venait de régions éloignées telles que l'Egypte, Chypre et la Perse (LEVEY)(98).

Certains auteurs arabes précisent dans leurs textes qu'il existait plusieurs sortes de vitriols ; AL RAZI^{**} en signale même cinq^{***} de couleurs différentes.

A partir du XIIe siècle, en Occident, les documents sur la fabrication des encres, en particulier celles au tannate de fer sont plus nombreux. Nous pouvons citer : ALBERT LE GRAND (1193-1280) (1), Gerolamo RUSCELLI (ou Alessio PEDEMONTANO) (157), Jean-Jacques WECKER de BASLE qui nous donne dans le chapitre intitulé "Les Secrets de l'écriture"(196), une multitude de recettes empruntées à Giovanni Batista PORTA et Alessio PEDEMONTANO ; et enfin en 1619, Petro Maria CANEPARIO^{****} (22). Par ailleurs, nous savons d'après MITCHELL (125) qu'en 1393 le "Ménagier de Paris" décrit une encre à base de fer et de noix de galle ; il cite aussi une recette (125) extraite du "Liber illuministarum" (1500) : "Integra sit galle, media sit uncia gummi Vitriola quarta. Apponas octo falerni".

* Les noix de galles sont produites par la piqure d'un insecte (cynips quercus folii) sur des feuilles de chêne pour y déposer des oeufs fécondés. Il se forme autour des oeufs un bourrelet. Les noix de galles les plus recherchées, car plus riches en acide tannique, sont celles cueillies avant l'éclosion des oeufs. On a utilisé de nombreuses noix de galles (galles d'Alep, du Levant, de Turquie, de Smyrne, de Chine, etc ...) et également d'autres produits végétaux tels que Valonées, écorces de Chêne, Myrobolans, Divi-divi, Sumac, Algarobilles.

** auteur arabe du Xe siècle

*** LEVEY (101) les cite tous et suppose que celui qui est employé à la fabrication de l'encre est le vitriol vert ou sulfate de fer. Il y a visiblement une confusion chez les auteurs de cette époque au sujet des vitriols : on retrouve indifféremment la mention vitriol bleu ou vitriol vert dans les recettes d'encres ; ceci est probablement dû à la grande impureté des produits utilisés alors.

**** Professeur de médecine à Venise, il consacre 4 des 6 chapitres de son livre (écrit en 1619) à l'encre ; il donne de nombreux renseignements sur les vitriols et les différentes matières premières utilisés en son temps pour fabriquer les encres. L'édition de cet ouvrage que nous avons pu consulter date de 1660.



La classification rigide en deux classes d'encre serait bien commode, mais en réalité les choses ne sont pas si simples, car il y a eu continuellement interférence entre les deux catégories. On retrouve dans l'ouvrage d'Ibn BADIS des encres faites à partir de produits carbonisés auxquels on ajoute de la gomme arabique, du blanc d'oeuf et de la noix de galle pulvérisée ainsi que des produits tannants. S'était-on déjà aperçu à cette époque que l'adjonction de noix de galle rendait les encres plus résistantes ? DAVIDS (37) nous relate aussi que, du temps de Plinie le Jeune, on utilisait un mélange de substances carbonées et de sulfate de fer. Selon THOMPSON (180), au Moyen-Age, les encres au fer étaient souvent mélangées avec du noir de fumée, probablement afin d'obtenir une meilleure intensité.

Evolution des encres devant les progrès de la chimie

Le XVII^e siècle marque une étape importante ; c'est en effet à partir de cette époque que la fabrication des encres sort un peu de l'empirisme pour entrer dans une phase plus scientifique.

- 1663 : Le physicien et chimiste anglais, Robert BOYLE, tente pour la première fois d'expliquer les réactions qui se produisent lorsqu'on ajoute du vitriol à des infusions de noix de galle.
- 1666 : Otto TACHEN essaie de fabriquer des encres par combinaison des sels de cuivre, d'argent et de mercure avec une solution de noix de galle.
- 1645-1743 : Nicolas et Louis LEMERY étudient les encres et en particulier les encres sympathiques.
- 1737 : HELLOT décrit le mode opératoire pour fabriquer une encre sympathique à partir de sels de cobalt.
- 1748 : William LEWIS dresse une liste des produits à utiliser avec leurs proportions pour obtenir une encre de longue durée.
- 1792 : RIBEAUCOURT reprend les expériences de LEWIS en modifiant les proportions données par ce dernier. Il publia les résultats de ses recherches dans sa "Dissertation sur l'encre ordinaire".



- De 1831 à 1837, en France, de nombreuses commissions délibèrent pour établir une composition d'encre stable et indélébile. Nous savons qu'à une certaine époque, on a ajouté aux substances tanniques des extraits de campèche*.

Il résulte des expériences de STARCK (1842) qu'aucune encre usuelle à base de fer et de campèche n'est véritablement indélébile. Ces travaux sont d'ailleurs approuvés par la Commission de l'Académie des Sciences de Paris.

- 1856 : Découverte de l'encre à "l'alizarine" par LEONHARDI. La nouveauté de LEONHARDI résidait dans le fait de maintenir le sel de fer en solution par un excès d'acide**. La couleur de l'encre était donc très peu accentuée ; on remédiait à cet inconvénient en ajoutant de l'indigo ainsi qu'une petite quantité d'extrait de garance pour donner une coloration "provisoire" à l'encre ; celle-ci n'était pas parfaitement noire, mais elle le devenait après exposition à l'air de l'écriture. Le terme d'encre à "l'alizarine" provient du fait que la garance contient ce produit ; il est à souligner que, par la suite, l'adjonction de garance, qui n'était pas essentielle, fut supprimée, mais l'encre garda cette appellation commerciale erronée.

- Vers 1860 : apparition des premières encres à base d'aniline, qui se révélèrent peu stables à l'air et à la lumière.

- 1873 : COUPIER et COLLIN fabriquèrent une encre noire à "l'induline" et une autre rouge à l'éosine.

- 1879 : KWAISSER et HUFACK utilisèrent le violet de méthyle. On utilisa à la même époque de la nigrosine et d'autres substances colorantes qui, en réalité, ne donnent pas de couleur vraiment noire, mais une coloration bleue très intense.

* Le campèche est un bois tropical. Le coeur du bois est mis en fins copeaux, puis moulu en poudre fine. On soumet celle-ci à la fermentation : la solution obtenue (CHABRIE (26)) sous l'action de divers sels métalliques donne un précipité de couleur foncée. En redissolvant celui-ci dans un acide, on obtient une solution qui a toutes les propriétés de l'encre. Néanmoins, le campèche n'est jamais utilisé seul à cet effet (91).

** Cette adjonction d'acide expliquerait le nombre élevé des manuscrits de cette époque entièrement rongés par l'encre, les dessins de Victor Hugo par exemple.



Après la découverte de ces nouvelles encres, le professeur KOESTER, de Bonn, alerta en 1879 le gouvernement allemand sur le danger d'utiliser ces substances instables pour rédiger des actes officiels ; c'est ainsi que, vers 1888, des lois furent établies pour régler l'emploi de ces encres. De nombreux tests et expériences furent effectués à cet effet par SCHLUTTIG et NEUMANN.

Nous ne parlerons pas de la fabrication des encres du début de notre siècle, car le XXe siècle marque le plein essor de l'ère industrielle et la plupart des recettes sont répertoriées et même brevetées. Nous pouvons citer de nombreux ouvrages contenant des indications précieuses sur ces formules, en particulier ceux de CHAMPOUR, MALEPEYRE et VILLON (28), GUARESCHI (66), Maurice de KEGHEL (90), MARGIVAL (114,115,118), MITCHELL (123).

ETUDE SCIENTIFIQUE DES ENCRES

Le comportement des encres au cours des temps

Après avoir rappelé les étapes de l'histoire de l'encre à travers les âges, il y a lieu d'examiner le comportement de ce matériau en fonction de sa composition et de son support.

Gustavo BONAVENTURA (20) expose de façon très claire les caractéristiques des encres au carbone : il ne s'agit pas d'une solution, mais d'une suspension qui se présente sous forme d'encre intensément colorée en noir, non sujette à la décoloration au cours des temps, résistante en raison de l'inertie chimique du carbone, aux oxydations, aux réductions ou aux variations d'acidité ; de plus elle a une caractéristique précieuse : celle de ne contenir aucune substance dangereuse pour le papier. Par contre, elles peuvent être grattées facilement et se détacher du support si on utilise des agents mécaniques. Pourquoi ? Le mélange gomme arabique-carbone, même lorsqu'il est fluidifié pour les besoins de l'écriture, ne pénètre pas dans le parchemin ou dans les fibres du papier. Il y a simplement



dépôt sur la surface du support, un grattage suffit à le faire disparaître. BONAVENTURA pense que ce phénomène a peut-être amené les anciens à ajouter à l'encre de Chine du sulfate de fer qui, se transformant par la suite en sulfate ferrique et en différents autres oxydes de fer, donnait une encre difficilement effaçable, sauf peut-être en surface. Cette hypothèse concorderait bien avec ce que nous avons signalé précédemment quant à la composition de certaines encres faites avec un mélange d'encre de Chine auquel on a ajouté du sulfate de fer.

Les encres au tannate de fer se comportent différemment. Elles sont obtenues, comme nous le savons, par l'action d'un sel ferreux sur une substance tannante^{*}. Lorsque l'on utilise de l'acide gallique, le produit formé est incolore, au contact de l'air, il se produit une oxydation avec formation d'un précipité noir qui est un complexe ferrique. Par ailleurs, une encre ainsi préparée finit par décanter : pour remédier à cet inconvénient, on ajoute de la gomme arabique, les substances mucilagineuses qu'elle contient aident le précipité à se maintenir au sein du liquide en augmentant la viscosité du milieu^{**}.

Comment se fait-il que certains documents anciens écrits à l'encre ferro-gallique aient gardé leur couleur noire, alors que d'autres ont au contraire viré au marron ou au jaune rougeâtre et que d'autres encore ont rongé le support ?

LEWIS fut le premier à indiquer qu'un trop grand excès de sulfate de fer faisait virer les traits d'encre au brun et que, par contre, un excès de noix de galle ne donnait pas un noir assez intense.

BONAVENTURA (20) reprend l'hypothèse de LEWIS et pense que les changements de tonalité sont dus aux proportions variées des constituants de base ; selon le produit en excès, le comportement de l'encre est différent ; un surplus de sulfate ferreux provoquerait à la longue, en se transformant, un jaunissement de l'écriture.

* Dans la majorité des cas, on utilisait pour substance tannante des noix de galle et beaucoup plus tard, on les remplaça par de l'acide gallique pur, produit cristallisé extrait de nombreux produits végétaux

** Les substances mucilagineuses favorisent l'apparition des moisissures ; or, ces moisissures sont réductrices et provoquent de ce fait, une décoloration de l'encre. On remédie à cet inconvénient en ajoutant un antiseptique.



BARROW (10) nous explique que pour deux encres préparées avec les mêmes ingrédients, à parité de sulfate ferreux, plus la quantité de substances tanniques est élevée, plus la quantité d'acide sulfurique formé sera grande, donc plus les détériorations du support seront étendues. Cet acide sulfurique peut être neutralisé entièrement ou en partie, par l'alcalinité des parchemins par exemple, ou par les sels alcalins que contiendraient certains papiers anciens.

A notre sens, nous pensons qu'une des raisons des altérations du support par l'encre est due à la transformation des produits en excès, qui libère des acides minéraux. Il est bien évident que ces transformations sont accélérées par les mauvaises conditions de conservation de certains documents : humidité, température, lumière, bactéries, champignons.

Méthodes d'identification chimique des encres

Vu le nombre considérable de produits entrant dans la composition des encres, leurs analyses seront complexes. Néanmoins, ce travail a déjà intéressé un certain nombre de chercheurs.

CHABRIE (26) et VILLAVECHIA (188), dans leurs traités de chimie analytique, ont consacré un chapitre à l'encre, notamment en ce qui concerne sa composition. Différents tests colorimétriques, donnant des indications qualitatives, y sont décrits : l'encre diluée en présence d'acide sulfurique prend la coloration rouge si elle contient du campêche, elle prend une coloration jaune si elle contient de la noix de galle et du fer, etc ...

Beaucoup plus tard, l'apparition de la chromatographie ouvrit davantage notre champ d'investigations. Des premiers essais ont été faits dans ce sens par Zeev MOLOSTER en 1957 (128), SANNIE (161), SEI IWASAKI (81) en chromatographie sur papier.

Les laboratoires de police, devant l'intérêt que pouvaient présenter de telles méthodes, ont utilisé la chromatographie sur papier pour leurs recherches criminelles.



(POUGHEON S. (146), RAJU P.S., BANERJEE R.C., IYENGAR N.K. (148) SOMERFORD A.W. (170), SUSUMU I. (173), SWARUP N.T. (174)).

Il est bien évident que, dans tous les essais précités, la chromatographie n'était pas utilisée pour identifier la nature exacte des différents constituants des encres, mais en tant que méthode comparative.

On continua à utiliser la chromatographie sur papier en améliorant cependant la précision des résultats par le choix d'éluants et de révélateurs de plus en plus spécifiques. Toutefois, cette technique fut peu à peu remplacée par une méthode plus moderne : la chromatographie sur couche mince (DRUDING L.F. (44), MURA-SILVA C. (131), PERKAVAC J. et PERPAR M. (139), PURZYCKI J., SZWARC A., OWOC M. (147), VERMA M.R., RAI Y. (186)). Cette technique présente, par rapport à la chromatographie sur papier, d'énormes avantages : rapidité, prises d'essais plus petites, grande gamme d'adsorbants spécifiques allant de la cellulose jusqu'aux gels organiques. Un peu plus tard, on expérimenta une autre méthode de chromatographie utilisant comme support un verre poreux spécial (H.L. Mac DONELL (43)) ; cette variante semble donner pour les encres modernes une meilleure séparation que la chromatographie sur couche mince.

On a par ailleurs essayé d'améliorer la séparation des constituants en utilisant, non seulement le pouvoir séparateur des adsorbants et des éluants, mais également celui du champ électrique, technique connue sous le nom d'électrophorèse. L'électrophorèse (THOMPSON J.W. (181)) a été réalisée sur différents supports, tels que papier, gel et verre poreux (H.L. Mac DONELL (42)).

Des expériences d'électromagnétophorèse (utilisation consécutive du courant électrique et du champ magnétique) ont été tentées (V. GAVREAU, MIANE M., A. CALAORA (59)).



Signalons aussi qu'on a appliqué les techniques de chromatographie en phase gazeuse à l'identification de certains dérivés des ellagitannins* (NELSON P.F., SMITH J.G. (132)). Il serait intéressant de savoir si cette méthode est applicable à l'analyse des tannins des noix de galle, matière première de la fabrication des encres.

Tous ces essais ont été réalisés sur des encres modernes. Notre travail consistera à montrer si ces moyens sont utilisables pour l'analyse des encres anciennes en sélectionnant les éluants, les supports, les réactifs. Une étude systématique sera entreprise sur des échantillons d'encre de composition connue préparées d'après les nombreuses recettes relevées dans la littérature**. Les mêmes méthodes appliquées à des prélèvements d'encre de composition inconnue, nous permettront par comparaison de déterminer quels sont les composants de l'échantillon étudié.

Mise au point des techniques de restauration des encres corrosives ou pâlies

La restauration des documents graphiques est difficile, car elle se heurte constamment aux problèmes posés par les encres. Qu'il s'agisse de blanchiment, désacidification ou détachage, etc ..., on doit toujours tenir compte du comportement des encres vis-à-vis des différents solvants et produits chimiques utilisés. A ces problèmes s'ajoute celui de la restauration des encres proprement dite sous les deux aspects que nous avons déjà mentionnés.

* Il y a deux classes de tannins :

- les tannins condensés
- les tannins hydrolysables plus spécifiquement utilisés pour la fabrication des encres : ceux-ci se subdivisent à nouveau en gallotannins et ellagitannins qui donnent respectivement de l'acide gallique ou de l'acide ellagique par hydrolyse.

** Un fichier d'une centaine de recettes d'encre à la noix de galle de différentes époques est déjà établi et va nous permettre de commencer notre travail.



En ce qui concerne le problème de l'acidité des encres, peu de résultats définitifs ont été obtenus à notre connaissance. En effet, les expériences de neutralisation tentées n'ont donné que des résultats temporaires.

Les instituts et centres de recherches ont axé le plus souvent leurs travaux sur les encres effacées ou pâlies par le temps. Le problème est double :

- Rendre visible des écritures disparues afin de reconstituer intégralement un texte le temps d'une lecture rapide ou d'une photographie.
- Révéler l'écriture pâlie d'un manuscrit dans le but de retrouver son état original et de le conserver ainsi le plus longtemps possible.

Pour la lecture des textes disparus, on a utilisé avec succès la fluorescence aux ultra-violets.

En 1956, FABIANI (52) a appliqué cette technique déjà connue à un cas particulier. Il s'agissait d'un manuscrit datant de 1578 dont un des folios présentait une trace jaunâtre sur fond blanc, formée on le pense, par la migration de l'acide de l'encre du folio suivant complètement perforé. Ce phénomène est bien connu sous le nom "d'écriture fantôme". La trace a pu être révélée par la fluorescence aux rayons ultra-violets : ainsi fut reconstitué le texte manquant.

Toujours en utilisant des méthodes optiques, LONGO et BOZZACHI, en 1955 (105), ont essayé avec succès de rendre visible une écriture cachée sous une couche de purpurine (matière colorante contenue dans la garance), le verso du document étant vierge. Dans l'impossibilité d'utiliser des moyens chimiques sous peine de destruction du document, ils se tournèrent vers un procédé déjà utilisé pour révéler des écritures cachées sous des couches de papier collées. Le principe est le suivant : immerger le document dans un liquide ayant le même indice de réfraction, de manière à rendre le papier transparent. Le folio est placé de telle façon que la page recouverte de purpurine soit tournée face au liquide, le document devient ainsi transparent et l'écriture cachée apparaît au verso.



Si pour les historiens, la simple lecture des écritures disparues est précieuse, la révélation définitive d'un texte reste un problème de très grande importance pour tous les conservateurs de manuscrits.

Certains de nos collègues ont entrepris à ce sujet quelques tentatives.

- 1953 : L. SANTUCCI (162) publiait une méthode pour raviver les encres à base de fer, pâlies naturellement ou à la suite d'un nettoyage. Il transformait les ions fer restant dans les fibres du papier en sulfure de fer noir, à l'aide de sulfure d'ammonium. Ce composé étant peu stable, il dut le fixer avec un sel de plomb ; le sulfure de plomb ainsi obtenu brunit malheureusement le support.
- 1957 : G. BONAVENTURA (20) passe en revue tous les moyens de raviver les encres et reprend la technique décrite par SANTUCCI.
- 1958 : G. OUY (136) décrit une méthode de révélation d'une écriture totalement effacée et non visible aux ultra-violets. Il utilise du sulfure d'ammonium gazeux. Les résultats furent bons dans l'immédiat, mais éphémères. Une seule amélioration notable : plus tard le texte était lisible sous les ultra-violets. Les constatations faites par G. OUY confirment bien les hypothèses de L. SANTUCCI, à savoir que le fer transformé en sulfure de fer s'oxyde au cours des temps en se retransformant en un composé incolore s'il n'est pas fixé par un sel de plomb.
- 1963 : L. SANTUCCI et C. WOLF (163) reprennent les travaux qu'ils avaient entrepris sur la transformation du fer en sulfure en améliorant les techniques. Le manuscrit, après avoir été traité par du sulfure d'ammonium, est rincé à l'ammoniaque ou à l'eau. Par ailleurs, au lieu d'utiliser un acétate ou un nitrate neutre de plomb, ils emploient un acétate basique de plomb. Afin d'éviter le noircissement du support, ils eurent soin de réaliser en fin de traitement de nombreux rinçages à l'acide acétique et à l'eau pour chasser au maximum les ions de plomb résiduels. Ils concluent que leurs méthodes ne sont pas applicables d'une façon standard mais adaptables à ces cas particuliers.



Nous pouvons conclure de ce bref exposé que l'évolution de l'encre à travers le temps a été très lente. En effet, entre la période qui se situe plusieurs milliers d'années avant notre ère jusqu'au début du XIXe siècle, il n'y a eu que deux grandes catégories : les encres au carbone et les encres au tannate de fer, avec, dans certains cas, des interférences entre les deux.

Ce n'est qu'au milieu du XIXe siècle, avec la découverte des encres à l'alizarine et à l'aniline que les techniques de fabrication et les matériaux utilisés ont subi de grosses modifications. Le tannate de fer ainsi que les substances carbonées ne sont cependant pas abandonnés mais entrent toujours dans la fabrication des encres manuscrites contemporaines, des substances organiques de synthèse n'étant ajoutées que pour augmenter leur permanence.

Sachant, par les textes publiés, les substances entrant dans la composition des encres, nous pouvons aborder maintenant leur identification. Pour les encres au carbone, les analyses seront relativement aisées. Mais il n'en sera pas de même pour les encres au tannate de fer ; si l'identification du fer, grâce à la microchimie, est chose facile, l'analyse des différentes substances tannantes employées sera plus complexe.

Cependant, certaines techniques retiennent tout particulièrement notre attention : la chromatographie sur couche mince et l'électrophorèse.

Pour la restauration, il est évident que les travaux ne pourront être entrepris qu'en connaissant parfaitement les constituants résiduels de l'encre tels qu'on les trouve sur les documents. En effet, les composants initiaux ont subi des transformations de toutes sortes ; nous devons donc connaître avec le maximum de précision les éléments qui restent et prévoir ainsi les réactions secondaires qui peuvent se produire après un traitement. Une méconnaissance du substrat risque de provoquer une dégradation irréversible et définitive des documents.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) ALBERT LE GRAND - De cose Minerali et mettaliche, libri cinque, tradotto da M. Pietro Lauro in Venegia, 1557, Livre V, chapitre II : Nature e sostantia degli attramenti
- (2) ALEXANDER (S.M.).- Medieval recipes describing the use of metals in manuscripts, Marsyas, 12, 34-51 (1966)
- (3) ALLEN (A.H.).- Commercial organic Analysis, 5th Ed., edited by C.A. Mitchell, article : "Ink"
- (4) ANDES.- Schreib-kopier, und andere, Tinten, in-12, 1906
- (5) ANGELUCCI (A.).- Del materiale e degli strumenti per scrivere usati dagli antichi, Milano, Meisner, 1882
- (6) ARCHAMBEAUD (Pierre).- L'encre au cours des âges - La France Graphique, mai 1955, n° 101
- (7) ASTLE (Thomas).- The origin and Progress of writing, 2e édition, London, 1803
- (8) BADIS (Ibn).- Book of the Staff of the Scribes and Implements of the Dicerneing with a Description of the Line, the Pens, soot Inks, Liqs, Gall Inks, Dyeing and Details of Bookbinding , 1025, Cf. LEVEY (101)
- (9) BARROW (William J.).- New Non-acid Permanent Iron Ink, American Archivist, 10 : 338, 1947
- (10) BARROW (William J.).- Manuscripts and Documents : their deterioration and restauration, Charlottesville, Va., 'University of Virginia Press, 1955, p. 17
- (11) BARROW (William J.).- Black Writting ink of the Colonial Period, The American Archivist, XI, octobre 1948, pp. 291-307
- (12) BENETTI (Elena).- Ravivamento d'inchiostro e rivelazione fotografica di scrittura sbiadita, Bollettino dell'Istituto di Patologia del libro "Alfonso Gallo", 1954, XIII, fasc. III-IV, pp. 145-148
- (13) BENETTI (Elena) et SANTUCCI (Ludovico).- Rigenerazione dei documenti . I.- - II.- Nuovi metodi di rivelazione degli inchiostri a base di ferro nei documenti carbonizzati - dans : Bollettino dell'Istituto di Patologia del Libro "Alfonso Gallo", 1955, XIV, fasc. III-IV, pp. 45-48



- (14) BERTHELOT (M.).- La chimie au Moyen-Age, Paris, 1893
- (15) BHARGAVA (K.D.).- Repair and Preservation of Records, Book National Archives of India, New-Delhi, 1967, 53 p.
- (16) BLANCHET (Adrien).- A propos de l'encre de la petite vertu, Bulletin de la Société de l'Histoire de Paris et de l'Ile de France, 82e et 83e année, 1955-1956 (Paris 1958), pp. 41-46
- (17) BLAGDEN (Sir Charles).- Some Observations on ancient Inks, with a proposal of a new method of recovering the legibility of decayed writings, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1787, vol. LXXVII, part. II, pp. 451-457
- (18) BLAU (L.).- Zur Einleitung in die heilige Schrift, Jahresberichte der Landesrabbinerschule zu Budapest, 17, 152 (1894)
- (19) BOGUSLAWSKA (Krystyna).- Chromatographic analysis of ink, Prace Inst. Celuloz. Papier 6, n° 2, 17-21 (1957)
- (20) BONAVENTURA (Gustavo).- Smacchiamento dei manoscritti e rivelazione delle Scritture, Bollettino dell'Istituto di Patologia del Libro "Alfonso Gallo", 1957, XVI, fasc. 1-2, pp. 26-34
- (21) BROWN (C.L.), KIRK (P.L.).- Differenciati on of inks by electrochromatophoresis, Mikrochim. Acta, Autr., 1956, n° 12, pp. 1729-34
- (22) CANEPARIO (Petro Maria).- De Atramentis Cujuscumque Generis opus sane novum, Hactenus a nemine promulgatum, in sex descriptiones digestum, Londres, 1660
- (23) CARREL (Alfred A.).- Contribution à l'identification des encres en criminalistique, Trévoux, 1934, in-8° (thèse), 115 p.
- (24) CARVALHO (David N.).- Forty Centuries of Ink, New-York, the Banks Law Publishing Co., 1904
- (25) CELSE (Aurelius-Cornelius).- De Re Medica, Libri Octo, Paris, Didot Jeune, 1772
- (26) CHABRIE (C.).- Traité de chimie appliquée, tome II, p. 433-448, Paris, Masson et Cie Ed., 1908
- (27) CHAMPION (Paul).- Industries anciennes et modernes de l'Empire chinois, Paris, Eugène Lacroix Libraire Editeur, 1869
- (28) CHAMPOUR, MALEPEYRE et VILLON.- Nouveau Manuel complet de la fabrication des encres, nouvelle édition entièrement refondue par A. CHAPLET, Paris, Encyclopédie Roret, 1927



- (29) CHAMPOUR, MALEPEYRE et VILLON.- op. cit., p. 128
- (30) CHEN KI SOUEN.- Manuel élémentaire du fabricant d'encre de chine, 1398 - Cf. JAMETEL (Maurice) (83)
- (31) CHURCH (A.H.), F.R.S.- The Chemistry of Paints and Painting, third edition (revised and enlarged), London, Seeley and Co. Ltd, 38 Great Russel Street, MCMI
- (32) CIPOLLA.- Dell'impiego della noce di galla per ristorare i caratteri obliterati, dans Miscellanea Manno, 1912
- (33) COLWALL (Daniel).- An Account of the way of making english green-Copperas, Royal Society of London, Philosophical transactions, XII, (1678), 1056-1059
- (34) CORNISH (R.E.), FINN (J.) Jr and LAUGHIN (W. Mc).- Age of inks by the chloride test, Ind. Eng. Chem. News Ed., 12, 315, (1934)
- (35) CUNHA (George Daniel Martin).- Conservation of Library Materials, the Scarecrow Press Inc., Metuchen, N.Y., 1967
- (36) CUNHA (George Martin).and CUNHA (Dorothy Grant).- Conservation of Library Materials, volume I, the Scarecrow Press Inc., Metuchen, N.Y., 1971
- (37) DAVIDS (Thaddeus).- The History of Ink, including its etymology, chemistry and bibliography, New-York, T. Davids and Co., 1860
- (38) DESMAREST (L.) et LEHNER (S.).- Manuel pratique de la fabrication des encres, 3e édition française revue et augmentée, 1923, Gauthier -Villars et Cie Ed., Paris
- (39) DIETRICH.- Sur la préparation des encres, Pharmaceutische Centralblatt, 1893
- (40) DIOSCORIDE dit PEDANIUS.- Les six livres de Pedacion Dioscoride d'Anazarbe. De la matière médicinale, translatez de latin en français par Martin Matthée, Lyon, Thibault Payan, 1559 (livre V, chap. 96, Encre à écrire)
- (41) DODWELL (C.R.).- Theophilus. The various Arts (De diversis artibus), translated from the latin with introduction and notes, Thomas Nelson and Son, Londres, 1961, De Encausto, p. 34-35



- (42) DONNEL (H.L. Mac).- Porous-glass electrophoresis, Anal. Chem. 33, 1554-5 (1961)
- (43) DONNEL (H.L. Mac).- Porous-glass chromatography, Nature 189, 302-3 (1961)
- (44) DRUDING (Leonard F.).- Thin Layer chromatography separation of ink pigments, J. Chem. Educ. 40 (10), 536 (1963)
- (45) DUCAS.- The inks of ancient and modern Egypt, The Analyst, 1922
- (46) DU HALDE (P.).- "Of the Paper, Ink and Pencils, also of the Printing and Binding the Chinese Books", The General History of China, including an Exact and Particular Account of their customs, manners, ceremonies, religion, arts and sciences, London, 1736, 4 volumes, in vol. II, pp. 415-436
- (47) EDINBURG REVIEW : The Recovery of lost writings, vol. 48, déc. 1828, p. 348
- (48) EHRLE.- Della conservazione e del restauro dei manoscritti antichi, trad. del ROSTAGNO in "Rivista delle biblioteche e degli archivi", v. IX (1898)
- (49) EHRLE.- Per il restauro dei manoscritti, trad. del ROSTAGNO in "Rivista delle biblioteche e degli archivi", v. XII, 1911
- (50) ERASTOV (D.P.).- Potentialités des méthodes électrographiques dans l'étude des documents, Documents, U.S.S.R.- Academy of Sciences, Moscow-Leningrad, U.S.S.R., 132-44 (1965)
- (51) EWEL.- Methods for the investigation of Canceling inks and other stamping inks, in-8°, Washington, 1907
- (52) FABIANI (M.L.).- Rivelazione di una traccia di scritto mediante fluorescenza all-ultravioletto, Bollettino dell'Istituto di Patologia del Libro "Alfonso Gallo", 1956, XV, fasc. III-IV, p.212
- (53) FORBES (R.J.).- Studies in ancient Technology, 3, 230, Leiden, 1955
- (54) FRANKE (Herbert).- Kulturgeschichtliches Über die chinesische Tusche, 158 pp., 19 pl., München, Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in Kommission bei der C.H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung, 1962



- (55) GALLO (Alfonso).- Il restauro dei manoscritti e dei documenti antichi, in Accad. e Bibl., v. I, 1928
- (56) GALLO (Alfonso).- Le Malattie del libro, le cure ed i restauri, Milano, Mondadori, 1935
- (57) GALLO (Alfonso).- Patologia e Terapia del Libro, Raggio, Roma, 1951
- (58) GAUVERET (J.), CECCALDI (P.F.).- Recherches sur la détermination de l'âge des documents manuscrits à l'encre ordinaire. La validité de la méthode de Mazzer, tirage à part de la Revue Inter. de Criminologie et de Police technique, n°/4, 1959, Genève 1960
- (59) GAVREAU (Vladimir), MIANE (Marcel) et CALAORA (Albert).- Electromagnetophorèse, compte rendu 256³, 3680-1 (1963)
- (60) GERASSIMOVA (N.G.) and PONOMAREVA (Z.V.).- Protection des inscriptions de galle de fer pendant le blanchiment des gravures et des dessins, soob. VCNILKP, 19, 92.101 (1967), English summary
- (61) GHERSI (J.).- Formulaire industriel, nouveau tirage, Gauthier-Villars, Paris, 1913, chapitre sur les encres, pp. 170-190
- (62) GIACOSA (P.).- Un ricettario del sec. XI esistente nell' archivio capitolare d'Ivrea, Torino, Loescher, 1886, estratto da "Memorie della Reale Accademia delle scienze di Torino", série II, t. XXXVII
- (63) GODE (P.K.).- Studies in the history of Indian Palaeography, some notes on the history of ink Manufacture in Ancient and Medieval India and other countries, reprinted from the Praeyavani, III, octobre 1946
- (64) GODE (P.K.).- Recipes for hair dyes in the Naranitaka (2nd century A.D.) and their close affinity with the Recipes for ink manufacture (after A.D. 1000), reprinted from Bharatiya Vidya, XI, 1950
- (65) GOUILLON.- Traité méthodique de la fabrication des encres, Garnier Frères, Paris, 1906

THE
JOURNAL
OF
THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
OF GREAT BRITAIN AND IRELAND
VOLUME 10
PART 1
1880

- (66) GUARESCHI (Rinaldo).- Gli inchiostri da scrivere, Milano, Hoepli, 1915
- (67) - - , op. cit., p. 1
- (68) - - , op. cit., p. 2
- (69) GUIGNET.- Encres à écrire, in Encyclopédie chimique, publiée sous la direction de M. Frémy, tome X, Dunod, Paris, 1888
- (70) GULIK (R.H. van).- A note on ink cakes, Monumenta Nipponica III, 1955-56, pp. 84-100
- (71) HALDAT (C.N. Alexandre).- Recherches chimiques sur l'encre, les causes de son altérabilité et les moyens d'y remédier, Nancy, Impr. de J.R. Vigneulle, 1802, in-8°, 45 p.
- (72) HAMMAN (Bette L.).- Non destructive spectrophometric identification of inks and dyes on paper, J. Forensic Sci., 1968, 13 (4), 544-56
- (73) HASLAM (E.).- Chemistry of vegetable tannins, Academic press, London and New-York, 1966
- (74) HEES (W.).- Historical review and systematic guide for judging the age of writing, Arch. Kriminol. 101, 7-37 (1937)
- (75) HERY.- Sur l'altération microbienne des encres, Revue de micrographie, 1891
- (76) ILOMETS (T.), BENDER (M.).- Etude des encres et des colorants par chromatographie sur papier et électrophorèse, Tartu riikl. Ulik. Toimet, S.S.S.R. (1969), n° 235, 162-70, bibl.
- (77) INK, early analysed, American Archivist, 11 : 291
- (78) INKS, American Archivist, I : 55, 76, 142, 147 ;
II : 9; III : 7, 102, 109, 209, 212 ;
IV : 130 ; X : 106, 338, 345 ; XI : 291
- (79) INKS, article in Encyclopaedia Britannica, édition 1964, vol. 12, pp. 360-61 par CASEY (Robert S.)
- (80) ISRAELI (Isaac d').- Curiosities of Literature, vol. 2, p. 180 of the Boston Edition : traité sur "Origin of the materials of writing"
- (81) IWASAKI (Sei).- Identification of inks with paper chromatography, Kagaku to sōsa 9, 1-3, 1956
- (82) IYENGAR (N.K.), MAITI (P.C.).- Determining the age of inks, Int. Crim. Police Rev. (Engl. Ed.), 1969, 24 (232), 246-51, (Engl.)



- (83) JAMETEL (Maurice).- L'encre de chine, son histoire et sa fabrication d'après des documents chinois, traduction du livre de Chen Ki Souen (30)
- (84) - - , op. cit., Introduction p. X
- (85) - - , op. cit., Introduction p. XXIV
- (86) - - , op. cit., Introduction p. XXIX
- (87) JULIEN (Stanislas).- Procédés des Chinois pour la fabrication de l'encre, Annales de Chimie, LIII, 1833, pp. 308-315
- (88) JULIEN (Stanislas).- Industries anciennes et modernes de l'empire chinois, d'après des notices traduites du chinois (accompagné de notices industrielles et scientifiques par Paul Champion), Paris, 1869, in-8°, XV + 254 p.
- (89) KANTROWITZ (Morris S.).and GOSNELL (Earl J.).- Alkaline writing ink, Washington, Government Printing Office, 1947, Technical Bulletin n° 25
- (90) KEGHEL (Maurice de).- Les encres, les cirages, les colles et leur préparation, collection : Bibliothèque Professionnelle publiée sous la direction de M. René Dhommée, Paris, Librairie J.B. Baillière et fils, 1927
- (91) - - , op. cit., p. 38
- (92) KOOPMANS (H.).- Scheikundig onderzoek van inkt-schrift, Chem. Weekbl. Nederl., 1959, 55, N° 11, pp. 109-14
- (93) KRAUSS (S.).- Talmudische Archäologie, Frankfurt/M, 1912, vol. 3, chap. 11
- (94) KWEI (Teng).- Chinese ink sticks, China Journal (of science and art), 24, 1936, pp. 9-15
- (95) LAURIE (A.P.).- Pigments and mediums of the old Masters. Inks recipes, New-York, Mac Millan, 1914
- (96) LEHNER (S.).- Manufacture of inks translated with additions by W.T. BRANUT, Philadelphia, M.C. Baird and Co., 1892
- (97) LEMERY (Nicolas).- Cours de chymie, 11e édition, revue corrigée et augmentée par l'auteur, Paris, Jean-Baptiste Delespine, 1730
- (98) LEVEY (Martin).- Some black inks in early medieval Jewish literature, Chymia, 9, 27-31, 1963



- (99) LEVEY (Martin).- The Manufacture of inks, liquids, erasure fluids and glues - A preliminary Survey of arabic Chemical Technology, Chymia, 7, 57-72, 1961
- (100) LEVEY (Martin).- Mediaeval Arabic Bookmaking and its relation to early chemistry and pharmacology, American Philosophical Society, New Series, vol. 52, part. 4, 1962
- (101) - - , op. cit., p. 16, note 88
- (102) LEWIS (William).- Expériences physiques et chimiques sur plusieurs matières relatives au commerce et aux arts, (3 tomes), traduit de l'anglais par M. de Puisieux, Paris, Chez Desaint, Libraire, 1768
- (103) LIN (Tsiu-sen).- Chinese method of writting and painting with ink, Das Schreiben und Malen mit Tusche in China, Graphis, I (1945), pp. 314-319
- (104) LONGO (L.).- Eliminazione di scritture e macchie di inchiostro bianco su carta nera, Esperimenti su l'eliminazione di scritture e macchie di inchiostro rosso, Bollettino dell'Istituto di Patologia del Libro "Alfonso Gallo", 1946, V, fasc. III, pp. 88-89
- (105) LONGO (L.) et BOZZACHI (B.).- Rivelazione ottico-fotografica di scrittura nascosta sotto uno strato di porporina, Bollettino dell'Istituto di Patologia del Libro "Alfonso Gallo", 1955, XIV, fasc. I-II, pp. 152-154
- (106) LONGO (L.), MANGANELLI (F.), MARTINS (J.L.).- Sperimenti su un metodo di pulitura di carte manoscritte imprunte, Bollettino dell'Istituto di Patologia del Libro "Alfonso Gallo", 1959, p. 143
- (107) LOUMYER (G.).- Les traditions techniques de la peinture médiévale, G. Van Oest et Cie éditeurs, 1920
- (108) LÖW (Leopold).- Graphische Requisiten und Erzeugnisse bei den Juden, Leipzig, 1870, vol. I, p. 146
- (109) LOWY (A.) and CAMPBELL (C.H.).- Method of Restoring inked Documents, U.S. Patent 2, 182, 672 (december 5, 1939)
- (110) LUBLINSKY (Vladimir).- Notions bibliothéconomiques de la Renaissance, un texte oublié de Grapaldo Bib. Hum. Ren. Trav. Doc. 29, 1967, pp. 633-47
- (111) LUCAS (A.).- The Analyst, 47, 13, 1922



- (112) MANUSCRIPT marking ink beeing tested, American Library Assoc., Bulletin 56, March 1962
- (113) MANUSCRIPT marking ink, American Library Assoc., Bulletin 56, April 1962
- (114) MARGIVAL (François).- Les encres, Encyclopédie scientifique des aide-mémoire, n° 419 B, 1912, Gauthier Villars, Masson et Cie, Paris
- (115) MARGIVAL (François).- Encres usuelles, Paris, Desforges, Girardot et Cie, 1928
- (116) - - , op. cit., p. 11
- (117) - - , op. cit., p. 14
- (118) MARGIVAL (François).- Encres spéciales, nouvelle collection des recueils de recettes rationnelles, 1928
- (119) MARTELL (P.).- Contribution à l'histoire de l'encre (Zeitschrift für angewandte Chemie, 1913)
- (120) MARTIN (Gérard).- La physico-chimie des encres, Editions Estienne, 1961
- (121) MITCHELL (C.A.), HEPTWORTH (T.C.).- The production and properties of printing, writting and copying inks, London, C. Griffin and Co., 1916
- (122) MITCHELL and WARD.- Sediments in Ink and writting, in "The Analyst", déc. 1932, 760
- (123) MITCHELL (C.A.).- Inks : their composition and manufacture, including methods of examination and a full list of British patents, London, Ch. Griffin & Co. Ltd, 1937, in-8°, 408 p., fig., pl.
- (124) - - , op. cit., p. 4
- (125) - - , op. cit., p. 6
- (126) - - , op. cit., p. 20
- (127) MITCHELL (C.A.), WOOD (D.R.).- Action of molds on ink in writting, Analyst 63, pp. 93-148, 1938
- (128) MOLOSTER (Zeev).- Contribution à l'identification des colorants par chromatographie sur papier. Différentes applications ; thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 20 décembre 1957
- (129) MORGANA.- Restauro dei libri Antichi, Milano



- (130) MUNSON (L.S.).- The Testing of writing inks, J. Am. Chem. Soc. 28, 512-516 (1906)
- (131) MURA-SILVA (Cassilda).- Chromatographic study of coloring materials and its application to the study of inks, Anales Fac. Quim. Farm. Univ. Chile 15, 189-91 (1963)
- (132) NELSON (P.F.) and SMITH (J.G.).- Gas chromatography and Infra red spectroscopy of trimethylsilyl ethers of some phenols related to lignin and ellagitanins, TAPPI 49 (5), 215-18, (1966)
- (133) NOTE (a) on the method employed at the Public Record Office to restore faded writing, dans Archives, n° 2, p. 38, (Michaelmas, 1949)
- (134) O'HARA (C.) and OSTERBURG (J.W.).- An introduction to criminalistics, New-York, Mac Millan, 1952
- (135) ORDWAY (Hilton).- An Evaluation of chemical methods for restoring erased writing ink, London, Swindon Press, n.d., 1954
- (136) OUY (G.).- Histoire visible et histoire cachée d'un manuscrit, Le Moyen-Age, 1958, pp. 115-138
- (137) PARTINGTON (J.R.).- A History of Chemistry, vol I, part. I, London, Mac Millan & Co. Ltd, New-York, St Martin's Press, 1970, p. 205
- (138) PEDEMONTANO (Alessio) (ou Gerolamo Ruscelli).- De Secretis Libri Septem, Basilea, 3e edition, 1568
- (139) PERKAVAC (J.) and PERPAR (M.).- Analysis of writing ink by paper and plate chromatography, Kem. Ind. (Zagreb), 12 (11), 829-33, (1963)
- (140) PERTZ.- Formule d'encre tirées de manuscrits, Archiv X, 529
- (141) PFEIL (Emanuel).- Paper chromatography of ink pigments, Chem. Unserer Zeit 1969, 3 (2), 58-60 (Ger.)
- (142) PINES.- The Story of ink, American Journal of Police Sciences, vol. II, n° 4, 1931
- (143) PLENDERLEITH (H.J.).- La Conservation des Antiquités et des oeuvres d'art, Editions Eyrolles, 1966, 400 p.
- (144) PLINE L'Ancien.- De rerum natura, Histoire naturelle, livre XXXIV, Société d'Édition Les Belles Lettres, Paris, 1953

the first of these is the fact that the system is not in equilibrium with the environment. The second is the fact that the system is not in equilibrium with itself.

The first of these is the fact that the system is not in equilibrium with the environment. The second is the fact that the system is not in equilibrium with itself.

The first of these is the fact that the system is not in equilibrium with the environment. The second is the fact that the system is not in equilibrium with itself.

The first of these is the fact that the system is not in equilibrium with the environment. The second is the fact that the system is not in equilibrium with itself.

The first of these is the fact that the system is not in equilibrium with the environment. The second is the fact that the system is not in equilibrium with itself.

The first of these is the fact that the system is not in equilibrium with the environment. The second is the fact that the system is not in equilibrium with itself.

The first of these is the fact that the system is not in equilibrium with the environment. The second is the fact that the system is not in equilibrium with itself.

The first of these is the fact that the system is not in equilibrium with the environment. The second is the fact that the system is not in equilibrium with itself.

- (145) PORTERES (R.).- Encres et tablettes à écrire de fabrication et d'utilisations locales à Dalaba-Fouta-Djalou, République de Guinée, Notes Afri. n° 101, 28-9 (1964)
- (146) POUGHEON (S.).- Contribution à l'étude des encres des documents manuscrits par la chromatographie sur papier, Revue internationale de criminologie et de police technique, n° 3, p. 207
- (147) PURZYCKI (Jersy), SZWARC (Andrzej) and OWOC (Miroslaw).- Thin layer chromatography and impregnated papers in the analysis of inks, Chem. Anal. (Warsaw), 10 (3), 485-9 (1965) (Pol.)
- (148) RAJU (P.S.), BANERJEE (R.C.) and IYENGAR (N.K.).- Comparison of inks by paper chromatography, J. Forensic. Sci. 8 (2), 268-85 (1963)
- (149) RAMMSTEDT.- Tinte und Tusche, in Chemische Technologie der Neuzeit, 2, Aufl. V. Bd. Enke., Stuttgart, 1932
- (150) A Receipt for making writing ink, Gentleman's Magazine XXIII, May 1753, p. 212
- (151) REENERS (Wilhelm).- Thin layer chromatographic investigation of ball point pen refills, Z. Anal. Chem. 216 (3), 272-4 (1966) (Ger.)
- (152) REVUE des produits chimiques du 15 décembre 1925.- Composition des encres à écrire, Paris
- (153) RHODES (H.T.F.).- The oxidation of ferrous iron in iron gall inks, Chemistry and Industry, 59, 143-145, (1940)
- (154) RIBEAUCOURT.- Dissertation sur l'encre ordinaire à écrire, Annales de Chimie, tome XV; novembre 1792, pp. 113-160
- (155) ROSENTHAL (F.).- The technique and approach of muslim scholarship, Rome, 1947
- (156) RUPERT (F.F.).- Examination of writing inks, Ind. Eng. Chem. 15, 1923, pp. 489-493
- (157) RUSCELLI (Gerolamo) Cf. PEDEMENTANO (Alessio)
- (158) RUSKA (J.).- Bd. of al-RAZI'S "Sirr-al-asrär", Quellen u. Studien zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Medizin, 6, 88, 1937
- (159) SANNIE (Charles), AMY (L.).- Recherches sur l'analyse de l'encre des documents manuscrits - I. Methode générale d'analyse quantitative. Application aux encres au campêche - Chrome, Ann. Méd. Légale (1938), 18, pp. 401-409, et Arquivos de Medicina legal et identificação, 1938, 8, p. I, (premier congrès latino-américain de criminologie)



- (160) SANNIE (Charles), ROSE (P.).- La détermination de l'âge des tracés manuscrits à l'encre, Communication présentée au IIe Congrès International de Médecine légale, Bruxelles-Liège, 25-28 juillet 1947
- (161) SANNIE (Charles), MOLOSTER (Zeev).- Recherche sur l'analyse de l'encre des documents manuscrits - 2e partie : chromatographie de partage sur papier, Revue de Criminologie et de Police Technique, 1952, VI, pp. 154-167
- (162) SANTUCCI (Ludovico).- Rigenerazione dei documenti. I. Stabilizzazione mediante sali piombosi degli inchiostri a base di ferro ravvivati con solforo di ammonio - II. Descrizione del metodo Bollettino dell'Istituto di Patologia del Libro "Alfonso Gallo", 1953, XII, fasc. III-IV, pp. 69-76
- (163) SANTUCCI (Ludovico) et WOLFF (Charlotte).- Rigenerazione dei documenti - IV. Solfurazione e fissaggio degli inchiostri ferrici : valutazione dell'efficacia, stabilità ed effetto sulla carta - Bollettino dell'Istituto di Patologia del Libro "Alfonso Gallo", 1963, XXII, fasc.I, pp.165-190
- (164) SCHLUTTIG (O.) et NEUMANN (G.S.).- Die Eisengallustinten Dresde, 1890
- (165) SCHLUTTIG (O.) et NEUMANN (G.S.).- Die Kopirtinten, Dresde, 1891
- (166) SCHMITT (Charles A.).- The chemistry of writing inks, Journal of Chemical Education XXI, August 1944, pp. 413-414
- (167) SECRETS concernant les Arts et Métiers, nouvelle édition revue, corrigée et considérablement augmentée, tome premier, Amable Leroy Imprimeur-libraire, Lyon, 1804
- (168) SIMONELLI (Giulio).- Inchiostro, article in Enciclopedia Italiana, édition 1949, vol. XVIII, pp.966-969
- (169) SMALLDON (K.W.).- The comparison on ink dyestuffs using minimal quantities of writing, Forens. Sci. Soc. J., G.B., (1969), 9, n° 3-4, pp.151-152, bibl. (3 réf.)
- (170) SOMERFORD (Albert W.).- La comparaison des encres par chromatographie, Revue Internationale de Politi- que criminelle, juin-juil.1952, n° 59, pp. 170-173
- (171) STECKOLL (Salomon H.).- Inks used in writing the dead sea scrolls, Nature, 1968, 220 (5162), 91-1
- (172) SUNG (Ying-hsing).- Chinese technology in XVII° century, translated by T'ien-kung k'ai wy, London, 1966



- (173) SUSUMU (I.).- Identification of inks by paper chromatography, Science and Crime Detection, Japan 8, n° 3, 1955
- (174) SWARUP (Narain Tewari).- Paper chromatographic investigations of inks, dyes and lipstick, Arch. Kriminol. 126, 1960, pp. 26-32
- (175) TERGOLINA (Umberto), GISLANZONI, BRASCO.- Formule medioevali per materials scrittorio, Bollettino dell'Istituto di Patologia del Libro "Alfonso Gallo", 1939, I, fasc. III, p. 155-160
- (176) TESTI (G.).- Malattie e restauri dei libri, in Accad. e Bibl., v. VII, 1933
- (177) TESTI (G.).- Note e Saggio di una bibliografia sulle materie scritte, in Archivi, Archivi d'Italia e rassegna internazionale degli archivi, a. III, 1936, n° 3
- (178) TESTI (G.).- Una poesia del 1753 in lode dell'inchiostro, Bollettino dell'Istituto di Patologia del Libro "Alfonso Gallo", 1948, VII, fasc. I-IV, pp. 104-105
- (179) THEOPHILE.- Schedula diversarum artium, chapitre : De encausto, cf. DODWELL, De various arts (41)
- (180) THOMPSON (Daniel V.).- The Materials and Techniques of medieval Painting, George Allen and Unwin, 1956, London (p. 84)
- (181) THOMPSON (J.W.).- The Identification of inks by Electrophoresis, Forensic. Sci. Soc. J., 1967, 7 (4), pp. 199-202 (Eng.)
- (182) TSIEN (Tsuen-Hsuein).- Written on bamboo and silk. The beginnings of chinese books and inscriptions, The University of Chicago Press, 1962, 233 p.
- (183) UNDERWOOD (J.).- On the history and chemistry of writing, printing and copying inks, Journal of the Society of Arts, VI
- (184) USAI (Antonio), CORAZZI (Lucia).- Quantitative chromatographic identification of qualitatively equal blue inks for ball pens, Russ. Chin. 12, n° 6, (1960), pp. 28-9
- (185) VAULTIER (R.).- The History of China Ink, Papetier (special Fall Issue, 1957), n° 7
- (186) VERMA, MULK (R.), RAI (Jittendra).- Identification of dyes used in various types of inks by thin-layer chromatography, Chromatogr.-Electrophor. Symp. Int. 4th 1966 (Pub. 1968), 549-54 (Engl.)



- (187) VIEDT (Ch.).- Die Anilen-Tinten, Dingler's polyt. journal, 1875
- (188) VILLAVECCHIA (Vittorio).- Trattato di chimica analitica applicata, deux volumes, 1936, chap. XVI, pp. 862-874
- (189) VITOLO (A. Esposito) and VENTURA (R.).- Analytical investigations on handwritings with ball pen inks, Med. legale e assicuraz. 3, (1955), pp. 1271-82
- (190) VITRUVÉ.- De Architectura. "Architecture ou art de bien bastir", romain antique : mis de latin en françois par Ian Martin Secrétaire de Monseigneur le Cardinal de Lenoncourt pour le roy très chrestien Henry II (1547), Livre VII, chap. X, p. 108 verso, 109 recto
- (191) VITTANI.- D'un metodo per fare rivivere gl'inchiestri studiati a Milano nel 1792-1793, in Libro della Stampa, v. VI, 1912
- (192) WATERS (Campbell E.).- Inks, Circular C 413, National Bureau of Standards, Govt. Printing Office, Washington, U.S.A., 1936
- (193) WATERS (Campbell E.).- Inks, Washington, U.S. Government Printing Office, 1940; U.S. National Bureau of Standards, circular C 426
- (194) WATROUS (James).- The Craft of old master drawings, The University of Wisconsin Press, 1957
- (195) WATTENBACH (Wilhem).- Das Schriftwesen im Mittelalter, Leipzig, 1875
- (196) WECKER de BASLE (Jean-Jacques).- Les Secrets et merveilles de Nature, recueillis de divers auteurs en 17 livres à Rouen, 1608, livre 14, chap. II pp. 688-709
- (197) WEISS (Harry B.).- The writting Masters and ink manufacturers of New-York City, 1737-1820, Bulletin of the New-York Public Library, LVI, August 1952, n° 8, pp. 383-394
- (198) WITTE (A.H.).- The examination and identification of inks, Methods Forensic Sci. (Frank Lundquist Editor interscience), 2, (1963), pp. 35-77
- (199) WORSHOP RECEIPTS, 5,88 (Spon & Chamberlain, N.Y. 1903), the article Ink is signed by R. IRVINE
- (200) ZIMMERMAN (E.W.).- Colored Waterproofdrawing inks, Ind. Eng. Chem., 25, 1033 (1933)



- (201) ZIMMERMAN (E.W.), WEBER (C.G.) and KIMBERLY (A.E.).- Relation of ink to the preservation of written records, Journal Research National Bureau of Standards, 14, avril (1935), pp. 463-468
- (202) ZIMMERMAN (E.W.).- Iron gallate inks - liquid and powder, Washington, D.C. National Bureau of Standards Research Paper, R.P. 807, July 1935







ICOM Committee for conservation
Madrid 1972
Working-group "Stone"

SPECIAL SCIENTIFIC-RESTORATION AND PRODUCTION STUDIOS
OF THE MAIN ARCHITECTURAL-PLANNING ADMINISTRATION,
EXECUTIVE COMMITTEE, LENINGRAD CITY SOVIET

by
D.A. Bodik

REPORT ON STONE RESTORATION

Architectural monuments of Leningrad and its suburbs, as well as numerous museums abound with sculptures, carved decor and facings of different stone.

As the time goes, stone monuments, especially on exposure to the air, are being damaged under the influence of atmospheric and other factors.

Many of the monuments have suffered during the war. The Scientific Sector and the Laboratory of the Studios were faced with the task of elaborating new methods and new materials to ensure high-quality restoration work, for the materials and techniques applied earlier did not meet these requirements.

Beginning with 1958, the Laboratory, together with the Scientific Sector, has been working on the theme of stone restoration.

With this aim in view, literature has been studied, both Soviet and foreign, which showed that there is no consensus of opinion on this subject.

Laboratory studies were to go along the following lines:
choosing of binding materials for the gluing of the stone;
choosing of mastics for closing up defects in stone sculptures and facings (blebs, dents, rifts, etc.);
elaboration of methods of stone conservation;



- elaboration of compound for effective cleansing of accumulations of mud on the stone without damaging the stone itself.

CHOOSING OF BINDING MATERIAL FOR GLUING

THE STONE

Prior to this study, the technology of gluing during the restoration work of marble and granite facings was as follows: holes were cut and new insertions made in them by pyrores with consequent coating of cement or gypsum mortar. However, in the course of time the cement mortar has been breaking off, the contours of the insertions became visible and space appeared around them.

Our studies purported at choosing the binding material that would meet all the requirements to ensure high-quality restoration, i.e., durability of gluing, good resistance to atmospheric effects and decorative qualities.

We tested different binding materials (See Addendum I) for crushing strength and resistance to atmospheric effects (25 cycles of freezing and thawing out at the temperature of -30° C.).

The best results were obtained while gluing with the epoxy resin ED-5, using as hardener polyethylene-polyamide and a 25% solution of pearl polybutylmetacrylate in xylene. The Studios have instructions of gluing marble and granite with synthetic binding materials.



CHOOSING OF MASTICS TO CLOSE UP DEFECTS IN
STONE SCULPTURES AND FACINGS (BLEBS, DENTS, RIFTS, ETC.)

Before we conducted this study, mastic from lead monoxide with cement mortar and stone chips as a foundation was used to close up defects in stone sculptures and facings. Such mastics are not durable and break fast off in the air.

Our Laboratory was faced with the task of choosing a mastic to close up defects by white and coloured marble, ~~in~~ granite and limestone; the mastic was to be close to the stone of the facing in colour and texture.

The mastic is to be ~~easily~~ easy to use, cut and polish and should preserve its qualities in severe atmospheric conditions.

During the tests granite and marble tiles were used, the same as during choosing binding materials. Before gluing, holes were made in the tiles (2x3x0.5 cm) and they were filled with different mastics. In preparing mastics different binding materials were tested with various aggregates (cement, talc, marble flour, granite chips). Therefore, mastics ~~were~~ were tested simultaneously with binding materials. The experiments have shown that the best results were achieved with mastics in which the epoxy resin ED-5 was used as the binding material and polyethylene-polyamine and a 25% solution of pearl polybutylmethacrylate^h in xylene as the hardener. As aggregates here use can be made of granite flour, stone chips, talc or cement.

For restoration of coloured marble and granite the epoxy resin is recommended, and for white marble, a 25% solution of polybutylmethacrylate.



Methods of work are given in special instructions.

The recommended mastics were used in restoration of architectural monuments in Leningrad and its suburbs, of museum and in restoration of Moscow Kremlin (See Photos 2, 2a, 3, 3a, 4, 4a).

Special mastics were composed for the restoration of the tufa-like limestone (the sculptures on the Corinthian columns and also the facing and the decor of the Cathedral of Our Lady of Kazan). Cube-shaped blocks were made from the damaged parts of this stone, and cubes, different in composition, were prepared with the use of Portland cement-300 and as a binding material and stone chips of different cuts from calcareous limestone as aggregate.

Thus, artificial stone was obtained, which could have different porosity and texture and resembled outwardly the natural stone. Its samples were tested for crushing strength and resistance to frost. As a result of these tests, special mastics were recommended for the restoration of stone of different porosity and texture.

In accordance with the worked-out instructions, these mastics were applied in restoring the façade and the decor of the Cathedral of Our Lady of Kazan.

Our Laboratory has also found a mastic for the restoration of massive limestone (coping) on the basis of polymercement. As a binding material, polyvinylacetate emulsion was used, and as aggregate, cement-400, marchalite (ground quartz sand) and pigment for acquiring the necessary colour. Such a mastic is very durable and easy to use. In 1968, as an experiment, part of the floor in the Peter-and-Paul Lutheran Church (Peter-and-Paul Fortress) was restored with the help of this mastic.



The results proved to be good and, taking them into consideration, special instructions were compiled. In 1971 the restoration of the Church's floor was completed. Its area is 1,000 sq.m. The same mastic ~~was~~ can be recommended to close up defects in stone sculptures in interiors.

CONSERVATION AND REINFORCEMENT OF STONE

The Laboratory has tested different materials for reinforcement and conservation of the stone (See Addendum 2). Of all the materials for conservation, the best results, in our view, were shown by calcium soap (calcium soap solution in white spirit) and by bleached wax in benzine.

On intensively damaged areas of marble (in sculptures) we managed to make grafting by means of applying liquid paste (25% solution of pearl polybutylmethacrylate with marble flour). A day later the surplus of the ~~paste~~^{paste} was removed flush with the surface of the marble sculpture.

Photos 1 and 1a show the state of marble before and after the restoration by the above-mentioned method of the "Amour on the ~~Belain~~ Dolphin" sculpture in the Lower Park of Petrodvorets (1961).

The same method was applied in restoring a number of sculptures in the parks of Pushkin and Petrodvorets. All of the restored sculptures are in good state now.



ELABORATION OF COMPOUND FOR EFFECTIVE CLEANING
OF ACCUMULATIONS OF MUD ON THE STONE WITHOUT
ITS DAMAGING

As the problem of removing the accumulations of mud is very important, our Laboratory worked out the composition for effectively clean^{ing of} the surface of the stone, which could not be washed with water and ^eutral soap. Previously, such accumulations ~~were~~ had to be removed mechanically.

The collective of the studios managed to work out a compound which can clean the mud. Author's certificate 243128 was issued on June 28, 1967, to the "Cleansing Compound for the Natural and Artificial Stone". The cleansing compound consists of a water solution of ammonium fluoride of different concentration according to the degree of mud accumulation and the surfac^tant (2-5 gr per 1 litre of the solution).

The tests of the cleansing compound were made by our Laboratory, the General Chemistry Chair of the Politechnical Institute and the Central Art Scientific-Research Restoration Studio, ~~headed by Academician I.E. Grobar~~. The tests proved ~~to~~ that the compound has no harmful effects on washing the stone.

The cleansing compound is used by Studios for washing marble, granite and ceramic facings, and is very effective (See Photos 5, 5a, 6, 6a). Work is now under way for washing the granite and marble columns and facings of St. Isaac's Cathedral.

Today, the Laboratory continues with its experiments for working out new materials and methods of stone restoration.

D. Bodik, Laboratory head

Special Scientific-Restoration and Production
Studios

Leningrad



Addendum 1

BINDING MATERIALS FOR GLUING MARBLE

AND GRANITE

1. Epoxy resin without/with fillers (marble flour, talc)
2. Polybutylmethacrylate , pearl, (a 20 % solution in xylene) with aggregates.
3. Pearl polybutylmethacrylate (a 25 % solution in xylene) with aggregates.
4. Enamel laquer with marble flour.
5. Perchlorvinyl resin (a 15 % solution in xylene and toluene).
6. YaN-54 laquer with marble flour.
7. Copolymer of methylmethacrylate with styrene with/without cement.
8. Celalite binding material.
9. Ox-blood with alum and lime
10. Heated shellac.



Addendum 2

COMPOUNDS FOR MARBLE REINFORCEMENT

1. Pearl polyvinylacetate - 15 % solution in alcohol-benzene mixture (1:1).
2. Pearl polybutylmethacrylate dissolved in xylene according to the weight (1:9).
3. Blocked polybutylmethacrylate dissolved in xylene (1:4). This material has pearl binding qualities.
4. Pearl monomer of polybutylmethacrylate (2:10), 0.2 parts of dimethylene catalizer added.
5. Zinc soap - a 5 % solution in white spirit.
6. Aluminium soap - a 7 % solution in white spirit.
7. Calcium soap - a 10 % solution in white spirit.
8. Cerecine - a 25 % solution in white spirit.
9. Magnesium fluuate - 10 or 20 % solution in water.
10. Liquid glass with water added (1:1) and calcium chloride (a 5% solution).
11. Lime water - soaking and saturation of CO_2 .
12. Lime water and a 10% solution of casein \bar{s} in water
(DOLGOV AND VORONKOV).
13. Methyltrichlorocylene - a 10% solution in white spirit.
14. Still residues - a 3% solution in white spirit.
15. GKZh-94 - a 10% solution in white spirit.
16. Bleached wax in benzine.



10/2

International Council of
Museums
Committee for Conservation

Conseil International des Musées
Comité pour la Conservation

Madrid: October 2-8, 1972

Helm P. Bauer, Manfred Koller, Vienna

MASTER AND COLOUR IN THE AUSTRO-ITALIAN ARCHITECTURE AROUND 1670

The Problem

In the care of monuments the interest of the restorer and of the technician cannot stop at a single work of art as in a museum, it must necessarily expand to the background and architecture as well (1). Therefore, prior to any revitalization the usual historical and structural examinations must be supplemented by examinations from the restorative side. This concerns mainly the original face construction of the building, the "skin" important to the visual impression, which is fundamentally comparable to the "chromy" or better still "setting" of a sculpture. The newness of this field of research is obviated by the general concepts and terms still missing and which E. Willemsen has tried to define "architectural painting" (2).

Every initiate is familiar with the painted houses in Venice (Giotto, Tizian, Veronese, Tintoretto), Verona (Mantegna), Florence, Rome (Caravaggio), Trento, Basel (Holbein), Augsburg, Nuremberg, Munich, Tirol or Prague (3) and knows the sgraffito-techniques of the Renaissance in Tuscany (4) as well as in the Austro-Bohemian region. However, these splendidly decorated buildings were only examples of the general delight in ornamentation, whose imagery and colourfulness we can scarcely imagine. The colourfulness of antique and medieval architecture has been examined since the nineteenth century without achieving any sort of valid conspectus (5). The baroque architecture consisting mainly of coloured plaster has been even less investigated. All colour possibilities and techniques in numerous combinations were used in their illusory and theatrical intentions; this raises many questions:

8981/12

- original colourfulness
- original surface structure
- originally used materials (stone, stucco, plaster, wood, colours)
- later changes in temporal causality.

The Methods

Facade examinations as well the best results are achieved by applying the established stratigraphical and statistical methods comparison used in archeology and restoration. One must only take into consideration another dimension, another type of material and the specific sources of imperfections due to weathering. The research workshops of the "Bundesdenkmalamt" (Federal Office for the Preservation of Monuments) always proceed thereby in the same sequence (7):

- 1) Study of architectural history and old pictures (engravings, water colours, etc.);
- 2) Photogrammetric elevations of all facades (1:50);
- 3) Examination of the material and colour of the entire facade, of all walls (interior and exterior) and other parts of the building (rooms), including sculptures and treatment of windows and doors;
- 4) Taking of specimen from the important sections; this should be registered on the diagramme of the facade and later filed in the archives.
- 5) Microscopical and analytical laboratory examinations.

The Palaces of the "Vienna Group" around 1670

This concerns six significant buildings which arose in and around Vienna in the years between 1660 and 1680. They were constructed by northern Italian architects (Philiberto Lucchese, Carlo Martinozzi, Domenico Carlone), whose actual personal contribution to the work has not yet been clarified (8). There exists a parallel case of these in Bohemia which originated with the northern Italian



hitecture of "Mannerism" (Milan). This is characterized by a are flatness which however is animated by a many-layered relief special decorative forms. Only after the discovery of the ginal colourfulness and surface can the artistic intentions be arly recognized and valued.

Vienna, Imperial Court Palace, Range of Leopold I (1658-1705):
Architecture: 1660-1680, burnt 1667. Since 1930 stone-parts liberated, the resting facade covered by free plaster. 1958 whitewashed with dispersion.

Examination: 1970.

Colouring about 1680: Articulations (basement, pilastering, windowjambs, mouldings) in deep brownish green; deeped in wall-level in light yellow; plastically rich-decorated frieze (grotesque faces) with deeped in pink areas.

Material-structures about 1680: window-jambs sandstone; grotesque faces stucco; horizontal basement-bands rough plaster with hole-made surface (imitation of rustica); all other parts of the wall with smoothed fine plaster.

Restoration 1971: A life-size test of colouring according the results of examinations was very impressive. Nevertheless the responsive architects renewed the whole front with uncoloured smoothed plaster.

Eisenstadt, Esterhazy Palace (Fig. 2 - 4):

Architecture: 1663-1672 transformation of the medieval castle. Main and garden front partly altered about 1800. All facades were painted with yellow ochre (green windows and doors) since the 19th century.

Examinations: 1971.

Colouring about 1672: Articulations (basement floor, windowbays, pilastering, mouldings) whitish blue; vertical bands beside each pilaster white; deeped wall-level outside pinkred, courtside blue; window-parapets whitish-blue balusters and blackish low grounds in between; busts of comandars (outside) darkred, windows (courtside) partly painted; all windowframes oakwood uncoloured.

Material-structures about 1672: window-jambs and busts sandstone; grotesque faces stucco; pilaster and basement smoothed fine plaster; deeped wall-level with thoroughly coloured upper



plaster with stone-graining upside; niches behind the busts with slagged pit-coal.

Restorations 1973: Conservation of original plaster and rinnovation of the original colours partly by cleaning, partly by overpainting.

Petronell, Traun Palace:

Architecture: 1660-1673 baroque transformation of the courtyard of the medeval castle. Weathered to grey since long time.

Examinations: 1971/72.

Colouring about 1673: Articulation pink; deeped wall-level in grey; fresco-painted emperor-busts above first floor windows in yellow ochre and darkred ground.

Material-structures about 1673: all window-jambs of sandstone; grotesque faces and ghirlandes of stucco; pilaster and basement floor smoothed fine plaster; deeped wall-level thoroughly grey coloured upper-plaster with hole-made surface (cf. Vienna, Range of Leopold I).

Sala Terrena: phantastic grotto-decoration about 1670 with frescoes of Carpofofo Tencala (9). Walls with white, yellow, red, blue and black thoroughly coloured and relieved masses of fine plaster with stone-graining upside (cf. Eisenstadt, Esterhazy Palace).

The Analytical examinations (Fig. 1)

responding to the problems the following methods were applied:

The structure of the layers of the plaster and pigments was proved by cross sections.

The pigments were determined by emission spectral analysis and microanalysis.

The plaster was analysed by wetchemical quantitative methods (10,11). Furthermore the plaster was inspected micro- and macroscopically and the sieve-curves were determined.



The main thing was to compare the results of the examinations of plaster and pigment analysis as well as the sieve-curves. In some cases probable deposits of the pigments could be proved as well as the enormous necessary quantity of the pigments could be estimated.

A. Vienna, Imperial Court Palace, Range of Leopold I.:

Structure of the layers: Plaster in two layers, total thickness ca. 7-10 cm. (over the original colour numerous layers of colours in green, gray and ochre as well as plaster coatings up to 5 cm. thickness).

Pigments: greenbrown = Green Earth of Bohemia (a complex hydrate of Fe, Mg, Al, K - silicate).

Bright yellow and bright pink: certainly ironoxide pigments.

Plasters: No difference between coarse- and fine-plaster.

Moderate calcerous. No addition of an hydraulic binder (e.g. gipsum).

Sieve-curve of the supplement substances to the limits of the less stable sandy area.

B. Eisenstadt, Esterhazy Palace:

Structure of the layers: Plaster in two layers; Coarse plaster 2-3 cm; fine plaster 3-4 cm, thickness of fine plaster was full coloured red or blue reduced to ca. 0,5 - 2 cm.

Pigments: only the full coloured plaster was analysed.

red: ironoxide-red (12), calculated total quantity considering 10% pigments to 90% plaster = 20.000 kg.

blue: smalt (13), calculated total quantity considering 5% pigment to 95% plaster = ca. 5.000 kg.

Production place of smalt in this quantity at that time was mainly Saxonia (14,15).

black: Magnetite and Biotite. Total quantity ca. 500 kg.

Deposits of Magnetite and Biotite have recently been found in Burgenland (15). A comparative analysis of these deposits and samples of Esterhazy palace are planned.

The white blue of the articulations is similar to that of palais Trautson (7), originated by mixing charcoal and limewhite.

The 6-7 later adapted white washes consisting mainly of yellow-ochre.



Plasters: The differentiation between fullcoloured plasters and the painted plaster is also very evident in their composition. Only the first ones contain less binder (lime, no gipsum') and more sand than the lower plaster.

C. Petronell, Traun Palace:

Structure of the layers: facades with two-layered plaster of 5-8 cm total thickness (sporadically 12 cm).

Sala Terrena: Coarse plaster uncoloured ca. 2 cm, fine plaster coloured ca. 0,2 - 0,5 cm.

Pigments: facades not yet analysed.

Sala Terrena: red = iron oxide red, yellow = yellow earth (ochre), blue = Smalt.

Plasters: facades not yet examined.

Sala Terrena (interior) with addition of gipsum in lower plaster and lime-rich upper plaster.

Conclusions

Examining a group of structures temporally and artistically and, not only the original colouring and material structure should be clarified, but also the technological correlation of the whole group could be proved. In this way it becomes clear that in spite of the vast similarity in the techniques and materials used, the colour concept could vary greatly. On the other hand, for example, the yellow-green combination (Vienna, Court Palace) in the architecture of Austria and Bavaria determined by Northern Italians around 1670 is extremely popular. It was also recently traced in Passau (17), Nymphenburg (18), Kremsmünster (towards 1700) and Furstenfeldbruck (19). Italian models are not yet known. Stone graining on fine coloured plaster comes from the grotto-decoration of the Italian Renaissance and can be found in a very similar form like to the Sala Terrena of Traunkirchen in Petronell in Prague (Karlshof, Crypt).

The enormous expense with which such colour constructions were connected (e.g. the mass of colour on Palais Esterhazy in Eisenstadt) not only underlines the significance of corresponding



aminations for art, technological and economic history but also
ges - where possible - thorough restoration. This should how-
er take into consideration later changes in construction and
oid complete reconstruction. Since exposure of the original
rface for restoration is neither technically nor financially
ssible in most cases, the structure and substance of the old
aster should be kept and only mended. Any colourfulness found
n then be reproduced in a lime-like technique (silica-colours,
c.) over a white priming colour.



terature:

- 1) P. Pötschner (Ed.), Denkmalpflege in Österreich 1945 - 1970, Wien 1970.
- 2) E. Willemsen, Farbige Bildwerke des Mittelalters im Rheinland, Düsseldorf (Bonn) 1967.
- 3) M. Baur-Heinhold, Süddeutsche Fassadenmalerei, München 1952.
- 4) G. und C. Thiem, Toskanische Fassaden-Dekoration in Sgraffitto und Fresko, München 1964.
- 5) H. Kreisel, Die Farbgebung des Äusseren alter Bauwerke, Deutsche Kunst und Denkmalpflege 1963, 111 ff.
- 6) P. Antal-Czetenyi, Les enduits colores en architecture, Abstracts et compléments de bibliographie. ICOM-Bericht, Amsterdam 1969.
- 7) M. Koller, Untersuchungen am Palais Trautson in Wien, Zur ursprünglichen Baugestalt, Fassadenfärbelung und Innendekoration, Österreichische Zeitschrift für Kunst und Denkmalpflege, XXII, Wien 1968, 206 ff.
- 8) W. Kitlitschka, Das Schlos Petronell in Niederösterreich. Beiträge zur Baugeschichte und kunsthistorischen Bedeutung. Arte Lombarda XII, Milano 1967, 105 ff.
- 9) W. Kitlitschka, Beiträge zur Erforschung Carpoforo Tencallas nördlich der Alpen. Wiener Jahrbuch für Kunstgeschichte 1970.
- 0) Hummel-Charisius, Baustoffprüfungen, Düsseldorf 1957.
- 1) K. Charisius, Laboratoriumsbuch für die Zementindustrie, Halle 1943.
- 2) J. Riederer, Infrarotspektograph. Untersuchung der gelben und roten Eisenoxypigmente, Deutsche Farbenzeitschrift 12, 1969.
- 3) B. Mühlethaler-J. Thissen, Smalt. Studies in Conservation 14/1969, 47-61.
- 4) R.J. Gettens-G.L. Stout, Painting materials, New York 1966, 158.



- R.D. Harley, Artist Pigments from 1600 - 1835, London 1970.
- K. Kurzweil, Mineralbestand und Genese einiger Eisenerzvorkommen in den Sedimenten der "Landseer Bucht", Burgenland, TMPM Tschermaks Min.Petr.Mitt. 16/1971, 268 - 280.
- H. Ramisch, Fassadeninstandsetzung am ehem. Kollegiengebäude der Jesuiten in Passau I. 26. Bericht des bayer. Landesamtes für Denkmalpflege, München 1967, 318 ff.
- P. Vierl, Die Erneuerung der Schloßfassaden von Nympehnburg, Maltechnik-Restauro 1, München 1972, 36 ff.
- K.L. Lippert, Der Ausenbau der Klosterkirche Fürstenfeldbruck und siene ursprüngliche Farbigkeit. 26. Bericht des bayer. Landesamtes für Denkmalpflege, München 1967, 119 ff.



Results of analyses		Vienna, Court Palace, Range of Leopold I.	Eisenstadt, Esterhazy Palace	Petronell, Traun Palace
r plaster	solution residue (SiO ₂ , sand)	52,82 %	71,04 %	65,06 %
	CaO	17,95 %	14,82 %	14,40 %
	MgO	5,75 %	0,1 %	2,69 %
	R ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)	1,90 %	0,84 %	1,20 %
	burn loss (CO ₂ , org.S.)	20,52 %	12,37 %	12,78 %
	moisture content	0,67 %	0,60 %	1,06 %
	SO ₃ (poss.gypsum)	traces	traces	2,50 %
	total	99,61 %	99,67 %	99,69 %
r plaster	(SiO ₂ sand)	52,43 %	76,40 %	58,96 %
	CaO	17,62 %	10,84 %	17,08 %
	MgO	5,58 %	1, %	3,04 %
	R ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)	2,24 %	2,66 %	2,56 %
	burn loss (CO ₂ , org.S.)	20,95 %	8,75 %	17,01 %
	moisture content	0,78 %	0,18 %	0,80 %
	SO ₃ (poss.gypsum)	traces	traces	0,41 %
	total	99,60 %	98,83 %	99,86 %
ter pigments			red: ironoxid- pigment	red: iron- oxidpigment
			blue: Smalt CoO-content 1,04 %	blue: Smalt CoO-content 1 %
			blackish: Biotit	
				yellow: yellow ochr (ironoxid- pigment)
acepigments		greenbrown: green Earth	greyblack: Magnetit	grey: in examination
			dark red: hematite	pink: in examination





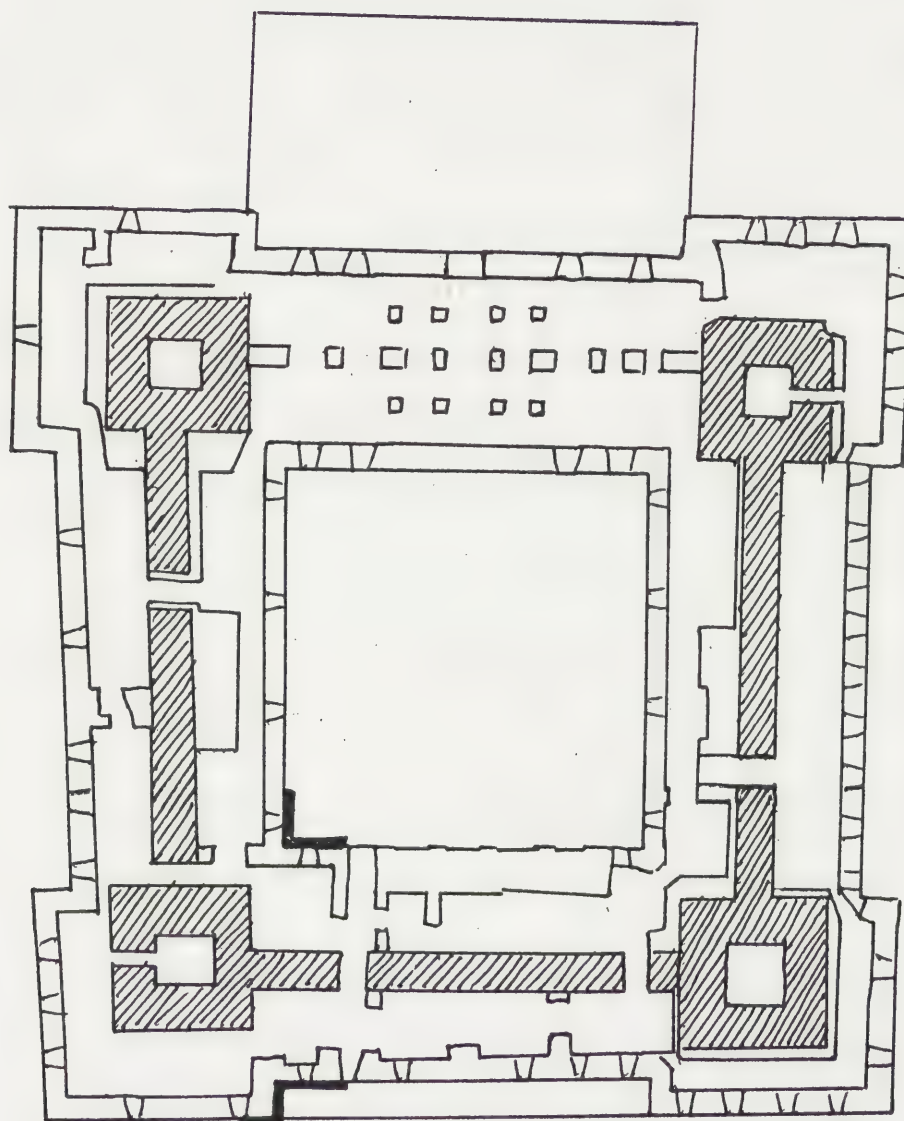
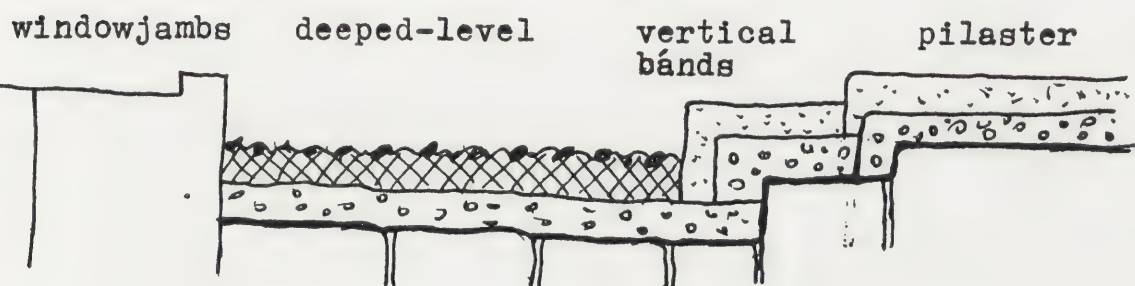


Fig. 3: Eisenstadt, Esterhazy Palace, groundplan
(/// medieval castle, L areas intensively examined).

Fig. 4: Eisenstadt, Esterhazy Palace, wallsection:
relief and plaster-construction.



... coarse plaster

... fine plaster







ISTITUTO DI FISICA TECNICA - CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE
ROMA

CENTRO DI STUDIO
CAUSE DI DEPERIMENTO E METODI DI CONSERVAZIONE
DELLE OPERE D'ARTE

S. BARCELLONA - L. BARCELLONA VERO - F. GUIDOBALDI

THE FRONT OF S. GIACOMO DEGLI INCURABILI
CHURCH IN ROME: BIOLOGICAL AND
CHEMICAL SURFACE ANALYSIS

ROMA
1972

N° 15



S. BARCELLONA (*) - L. BARCELLONA-VERO (**) - F. GUIDOBALDI (***)

THE FRONT OF S. GIACOMO DEGLI INCURABILI CHURCH IN ROME:
CHEMICAL AND BIOLOGICAL SURFACE ANALYSIS

Many authors have studied the causes of deterioration of calcareous monuments and the different factors which may influence the conservation of calcareous stone. At present the air pollution is often considered the most important agent of deterioration, principally for the sulphur oxides that can easily give the sulphuric acid, which then react with calcium carbonate giving calcium sulphate.

In a preceding work [1] one of the authors studied the maintenance in the past and the conservation in the present of a monument (the same S. Giacomo degli Incurabili church), situated in the hystorical center of Rome, where the air pollution is very strong. This monument was in a very good state of conservation even though the analysis showed the presence of great quantities of calcium sulphate.

In order to have other data concerning this monument, in

(*) Istituto Superiore di Sanita' - Roma

(**) Istituto Centrale del Restauro - Roma

(***) C.N.R. Centro di Studio sulle Cause di Deterioramento e i Metodi di Conservazione delle Opere d'Arte - Roma



- 1 - G. COLOMBO - Ricerca sperimentale nel campo della elettrosmosi attiva.
- 2 - M. PARIBENI - Cause di deperimento e metodi di conservazione delle pitture murali delle tombe sotterranee di Tarquinia.
- 3 - P. ROSSI DORIA ROTA, M. TABASSO LAURENZI - Prove di invecchiamento artificiale su pietre, marmi e laterizi.
- 4 - F. CISARIK, G. GALLI - Determinazione del coefficiente di viscosità di soluzioni di paraloid-isoacetato di amile.
- 5 - L. BARCELLONA VERO, M. MONTE SILA - Studio colturale su ceppi di solfo-batteri isolati da monumenti calcarei esposti all'aperto. Nota 1^a: Influenza temperatura.
- 6 - M. SERRA, G. STARACE - Un metodo radiochimico per lo studio della ossidazione della anidride solforosa assorbita su carbonato di calcio.
- 7 - P. ROSSI DORIA ROTA, M. TABASSO LAURENZI - Prove preliminari per un sistema di invecchiamento artificiale di materiale lapideo.
- 8 - F. GUIDOBALDI - Manutenzione e conservazione della facciata di S. Giacomo degli Incurabili a Roma. Ricerche d'archivio ed analisi.
- 9 - R. CESAREO, F. GUIDOBALDI - Analisi per fluorescenza - X non dispersiva di ceramiche antiche.
- 10 - C. ANEMONA, I. MASSARI - Un tipo di rivelatore di umidità di condensazione.
- 11 - G. MASSARI - Il termotecnico al bivio sul riscaldamento delle chiese monumentali antiche.
- 12 - P. E L. MORA - Metodo per la rimozione di incrostazioni su pietre calcaree e dipinti murali.
- 13 - M. SERRA, G. STARACE - An isotopic tracer method for studying absorption and oxidation of sulphur dioxide on calcium carbonate.
- 14 - N. FRATINI - Lo stato attuale delle ricerche sulle fasi del sistema $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - CaSO_4 e sulla disidratazione del gesso.
- 15 - S. BARCELLONA, L. BARCELLONA VERO, F. GUIDOBALDI - The front of S. Giacomo degli Incurabili church in Rome: biological and chemical surface analysis.



the present work we made other analyses of new samples and we try to give an interpretation of the conservation state of the monument.

Characteristics of the monument

The front of S. Giacomo degli Incurabili, whose historical data are given in another work [1], is made in travertine (calcareous stone very common in Rome) and it is, today, covered, in the first tier only, by a black patina.

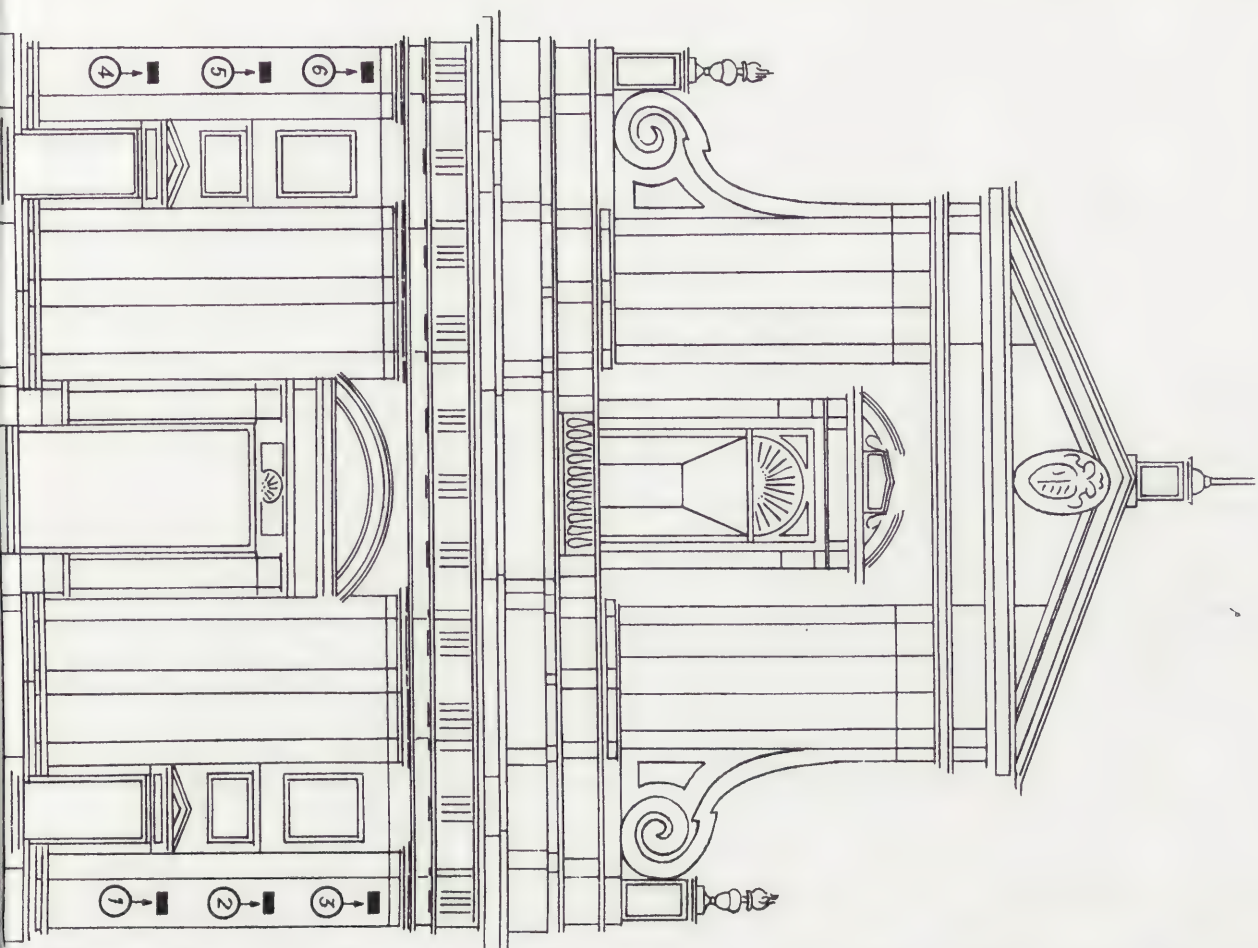
The monument looks on a rather narrow street (less than 10 m. large) along which the houses are very dense and the car traffic is very intense.

From an archives research [1] it resulted that no treatment was made for protecting or consolidating the church: the material and especially the surface are therefore the same of the beginning of the XVII century except for the dust and soot deposits and the chemical alteration due to the action of either natural or polluted atmosphere.

Samples

The samples were obtained by scraping with a steel blade (bistoury) the travertine surface (covered by the black patina) until the stone became very hard, that means about to 1 mm of depth.

In order to evaluate the variation of the patina composition either at different heights or in different conditions of shelter from the rain, the sampling was made (see Fig. 1)





the second tier by a very overhanging cornice.

A description of the samples is given in the Table I.

Table I

SAMPLES FROM THE FRONT OF S. GIACOMO DEGLI INCURABILI CHURCH

Sample n°	Height m	side	surface sq. cm.	weight g
1	4	right	160	2,1
2	8	"	"	4,2
3	11	"	"	4,0
4	4	left	"	3,9
5	8	"	"	5,0
6	11	"	"	2,6

Even if the surface of sampling is about the same in every sample, the weights are always different because of the different hardness of the stone.

For quantitative and microbiological analysis we employed separately the six described samples, whereas only one sample, obtained by mixing the six samples (in equal parts), was used for the other analysis. We called that sample 7.

Microbiological analysis

Every sample was powdered, weighted and suspended in a 50 ml flask with a sterile physiological solution. Afterward it was stirred for 30 min. (magnetic stirrer) and inoculated in known amounts on Petri dishes or test-tubes containing different media depending on the microbiological species needed to be isolated.

The composition of culture media was as follows (the sal concentration is expressed in g/l):

- For Sulphur oxidizing bacteria: K_2HPO_4 8,25 ; $MgCl_2$ 0,10 $NaCl$ 0,10 ; NH_4NO_3 2 ; $CaCO_3$ 5 ; H_2O dist. at pH 7; flower of sulphur 0,05 for each test-tube after sterilization
- For Sulphate reducing bacteria: K_2HPO_4 0,25 ; NH_4Cl 1 ; Na_2SO_4 1 ; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0,1 ; $MgSO_4 \cdot 2H_2O$ 2 ; sodium lactate (70% 5 ml ; Mohr solution (1%) 50 ml; dist. water at pH 6,4
- For Actinomycetes: glycerol 10 ; sodium asparaginate 1 K_2HPO_4 1 ; agar 15 ; oligoelements solution 1 ml ; dist. water
- For Microscopical fungi and Heterotroph bacteria: glucosa ted nutrient agar
- For Microscopical fungi and Heterotroph bacteria: Czapek-Do: solution (Biolife Italiano).

For sterilization the media were kept in autoclave at 120° for 30 min.

The reading of the results (expressed in n° of microorganisms for 1 g of sample) was made after 8 and 15 days of incubation at 26°C for every culture except one, the sulphur oxidizing bacteria, which was analyzed after 30 and 90 days of incubation.

The growth evaluation for sulphur oxidizing bacteria was made by qualitative analysis of sulphates with the classical method of precipitation as $BaSO_4$; the growth of sulphate reducing bacteria was evaluated by qualitative analysis of sulfides (classical method).

A determination of the pH in the medium of the sulphur oxidizing bacteria was made at the beginning and at the end of the incubation in order to observe the variations of acidity.



that is related to the growth of microorganisms.

In order to control the presence of oxalic acid on the metabolism products of fungi, some stock of microscopical fungi, after isolation, was kept in submerged culture on flasks of 500 ml with 100 ml of nutrient glucosated broth. The flasks were then shaken on a rotating shaker (speed 115 rev./min.) at 26°C. The analysis made on the culture broth showed the presence of oxalic acid as a product of the metabolism of fungi.

Table II

RESULTS OF MICROBIOLOGICAL ANALYSIS OF SAMPLES COMING FROM
THE S. GIACOMO DEFLI INCURABILI CHURCH IN ROME
(n° of microorganisms for 1g of sample)

Sample n°	Sulphur Oxidizing Bacteria medium a	Sulphate Reducing Bacteria medium b	Actinomycetes		Heterotroph		Microscopical Fungi	
			medium c	medium e	medium	medium	medium d	medium e
1	0	0	0	0	0	0	* 5,6·10 ⁵	0,7·10 ⁵
2	0	0	0	0	0	0	10·10 ⁵	4,5·10 ⁵
3	0	0	0	0	0	0	40·10 ⁵	40·10 ⁵
4	0	0	0	0	<1·10 ³	0	*26·10 ⁵	20·10 ⁵
5	0	0	0	0	1·10 ³	0	10·10 ⁵	33·10 ⁵
6	0	0	0	0	1·10 ³	0	2,3·10 ⁵	2,6·10 ⁵

(*) The values obtained for the samples at 4 m height agree very well with other analysis made 1 year ago.

The results of microbiological analysis (see Table II) showed only the presence of microscopical fungi essentially the genera *Aspergillus* sp.. Sulphur oxidizing and sulphate reducing bacteria, actinomycetes and herotroph bacteria are absent.

The number of fungi is greater on the right side of the church front than on the left side and the samples 2, 3, 4, 5 that, during the sampling, showed to be less hard than the samples 1 and 6, contain more fungi than the other two.

Chemical analysis

Hydrocarbons

A part of the Z sample was boiled (refluxing) for 2 hours with benzene; then, in order to separate the aliphatics from the aromatic hydrocarbons, it was subjected to a thin layer preparative chromatography (Layer: Silica gel G; solvent: n-heptane; visualization: Iodine vapours).

The so obtained two fractions were then analyzed by gas-chromatography. The apparatus used was a CARLO ERBA "FRACTOVAP" mod. C chromatograph, equipped with a column packed with SE 30 (3%) on CHROMOSORB W DMCS (80 - 100 mesh); the oven temperature was programmed from 170° to 240°C (with an increase of 5°C/min); the pressure of N₂ was 1,15 atm.

The results of gaschromatographic analysis showed that, in the fraction containing aliphatic hydrocarbons, all the members of the linear series from C₁₇ to C₃₂ were present. The components with either even or odd numbers of carbon atoms were in similar amounts (see Fig. 2).

In the other fraction a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons was present, as we have been able to control comparing the sample with another sample coming from the soot.

Fatty Acids

In order to extract the triglycerides eventually present a part of the sample Z, suspended in chloroform-methanol (3:1)



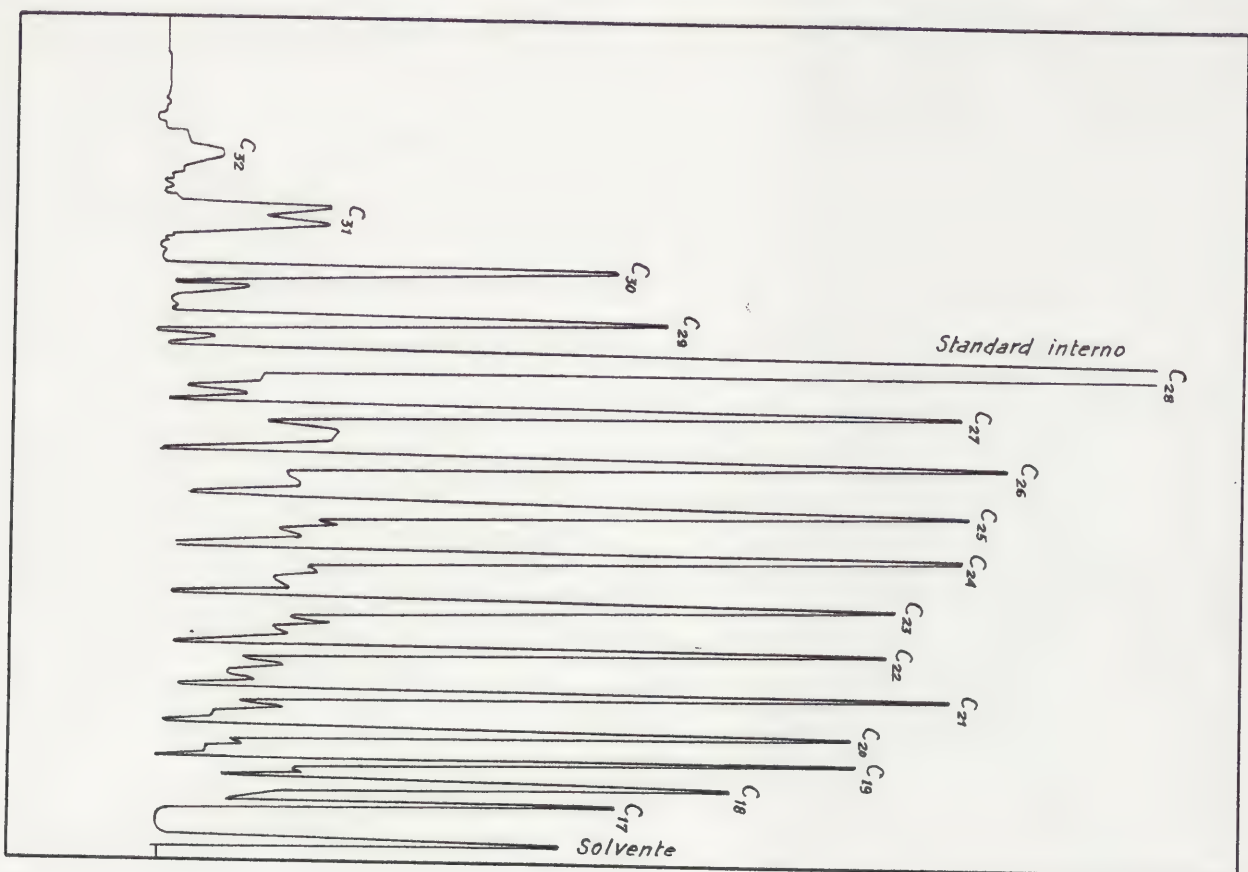


Fig. 2

was boiled in refluxing conditions for 1 hour, the liquid phase was then evaporated and saponified boiling for three hours, with KOH 1N. Ethylic ether was added to the alkaline solution for removing the hydrocarbons and after acidification ethylic ether was added again extracting the free fatty acids coming from the triglycerides.

The acids were then methylated with diazomethane and analyzed by gas chromatography.

The operating conditions were the same as those employed for the hydrocarbons analysis except for the temperature that was constant at 180°C.

The analysis controlled with a comparison with pure standards, showed the presence in traces of fatty acids and in particular the palmitic (C16), stearic (C18) and arachidic (C20) with smaller traces of the corresponding monoinsaturated fatty acids.

Organic Acids

In a preceding work oxalic acid was found to be present in the patina of S. Giacomo degli Incurabili.

The X rays diffraction analysis showed in fact the presence of a calcium oxalate hydrate ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2,25 \text{H}_2\text{O}$) on many samples.

To complete that observation, in the present work we analyzed all the new samples for controlling the presence either of the oxalic acid or of other organic acids with a low molecular weight.

For this purpose we treated every sample in the following way:

a) Solubilization of calcium salts of organic acid by HCl 2N; in this way we obtained a solution containing: HCl, H_2SO_4

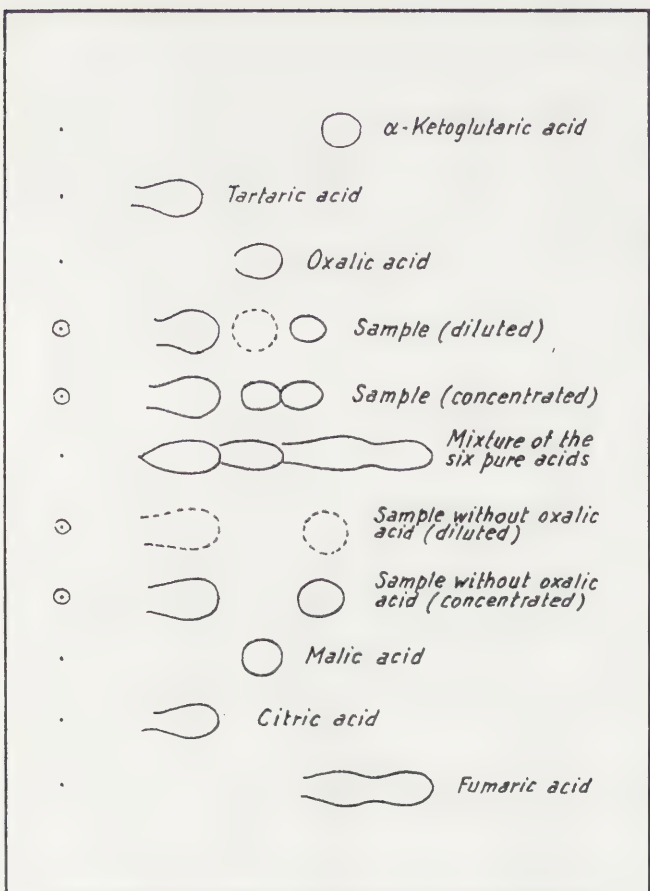


(from gypsum: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and free organic acids.

b) Precipitation of the sulphate ion (that interferes in thin layer chromatography on cellulose) with BaCl_2 solution in excess and filtration. The other acids remain in solution because their Barium salts are soluble in acid solution.

c) Elimination of cations (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , etc.) by passing the solution on a column filled with ion exchange resin Merk I (acid form). So we obtained a solution of free organic acids and HCl , that does not interfere.

d) Thin layer chromatography (after concentration) using cellulose plates Merck 5716, (solvent: pentanol - formic acid - water: 48, 8 + 48, 8 + 2, 4; visualization: Bromocresol green) and pure standards for the comparison.



The results showed the presence of oxalic acid, citric acid and probably tartaric acid and others not identified (see Fig. 3).

Sulphates

A quantitative analysis of sulphates was carried out every sample using the turbidimetric method elsewhere described [1].

The analyses were repeated 2 times; the first time, the part of each sample utilized was composed by the black powder and by some white chips, the second time only the dark powder was used.

In the table III we give the results of sulphate analysis expressed either in $\text{g}\%$ or in mg/cm^2 .

This second way was suggested by many experimental reasons. In other works we have seen that it is very difficult to obtain reproducible values of the analyses using the common way of sampling (scrapping by bistoury) and expressing the result in weight percentage. It can be easily seen that the percentage of sulphate in a patina is strongly depending upon the depth. According to that, this analysis can't be strictly related to other sulphate analysis and the state of conservation of a monument because the variation of the percentages at different depth are difficult to know.

We think that, for the future, it would be better to refer the weight of sulphate to the surface unit (mg/cm^2) and to sample until a considerable depth (1 - 2 cm) where the sulphates are normally absent. For this purpose we are preparing a standard sampler with electrical motor that can sample on a constant surface and to a prefixed depth.

In the present work we could not use this sampler and



we limited the analyses only to the patina, maintaining as constant as possible the surface and the conditions of sampling. The values of the sulphate quantities for sq.cm. are not still acceptable because of the imperfection of the sampling. Weight percentage values of the second analysis, that are to be considered very reliable because of the accuracy of the samples preparation, give interesting informations on the distribution of sulphates.

Table III
QUANTITY OF SULPHATES ON THE PATINA
OF S. GIACOMO DEGLI INCURABILI

Sample n°	Height m	Side	First analysis		Second analysis	
			g%	mg/cm ²	g%	mg/cm ²
1	4	right	30	4	26	3
2	9	"	43	11	43	11
3	11	"	70	17	55	14
4	4	left	31	7	27	7
5	8	"	36	11	42	13
6	11	"	64	8	52	7

Conclusions

The analyses showed that, on the surface on the S. Giacomo degli Incurabili front, there is a black deposit of soot,

populated by great quantities of microscopical fungi (*aspergillus* sp.).

The other substances found are to be related to the metabolism of the same fungi. In particular, the oxalic and citric acid are produced by the fungi as resulted from our analysis and from other publications [2]. The traces of fatty acids (from triglycerides) with only even numbers of carbon atoms are a typical mixture of organically produced fatty acids.

The sulphates, that are present as calcium sulphate dihydrate (gypsum), as it was shown by X rays diffraction analysis, are in different quantities depending upon the height.

The weight percentages are very high at 11 m (maximum 70% and decrease to a minimum of 26% at 4 m).

The second sulphate analysis, that is very reliable, shows that either on the left or on the right side the percentage increase with the height in the same way. The increase is probably due to the different shelter from the rain which can partially wash away some sulphate quantity.

The gypsum percentage, however, is very far from that we found (in the preceding work) in a sample coming from the second tier of the front, where the travertine is white and is washed away very much; in that sample without soot the gypsum was about 12%. That probably means that the soot is enough waterproof to limitate the washing away and that it helps the accumulation of gypsum on the surface of calcareous stones.

On the other hand we know from other experiences [3] that the sulphuric acid reacts slowly with calcareous stone covered by a gypsum layer, i.e. a compact layer of gypsum protect, in some way, the stone from a further etching.

In this way we can understand how the S. Giacomo degli Incurabili front is very well preserved even though the sulphate concentration on the surface is very high and the environment



air pollution is supposed to be very strong.

We don't know if, in the future, the great quantity of sulphates will become dangerous for the conservation of the church, but, at present, the sulphate does not show to be dangerous and the soot, limiting the wash away, permits to the gypsum to conserve its compactness and to cover the stone below.

However, we cannot extend that observation to the same material in different climatological situations and especially to other materials less compact and less microcrystalline.

REFERENCES

- [1] F. GUIDOBALDI, Manutenzione e conservazione della facciata di S. Giacomo degli Incurabili a Roma: Ricerche d'archivio ed analisi. In printing.
 - [2] D. M. WEBLEY, M. E. K. HENDERSON, E. F. TAYLOR, The Microbiology of rocks and weathered stone. *J. Soil Sci.* 14 102-112 (1963).
 - [3] A. MONCRIEFF, K. HEMPEL, Work on degeneration of sculptural stone. 1970 New York Conference on conservation of stone. I vol. 103-114 (1970).
- The authors gratefully acknowledge mons. don Paolo de Angelis who kindly permitted and helped the sampling and the inspection to the church and mr. R. Magrini, G. Vailari and R. Ferrari for the technical assistance.*

ACKNOWLEDGEMENT









19/10

INTERNATIONAL COUNCIL OF MUSEUMS / / CONSEIL INTERNATIONAL DES MUSÉES
COMMITTEE FOR CONSERVATION COMITÉ POUR LA CONSERVATION
WORKING GROUP: "TWENTIETH CENTURY PAINTING" GROUPE DE TRAVAIL: "PEINTURE DU XX^e SIECLE"

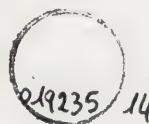
REUNION DU COMITE POUR LA CONSERVATION
MADRID: 2-8 OCTOBRE 1972

GROUPE DE TRAVAIL: "PEINTURE DU XX^e SIECLE"
COORDONNATEUR: P. CADORIN - BALE

ETUDE PRELIMINAIRE:

UN ELEMENT NOUVEAU DANS LA COUCHE PICTURALE
DE LA PEINTURE MODERNE: LE VERNIS A RETOUCHER.
UN EXEMPLE: LE VERNIS A RETOUCHER VIBERT.

MARC HAVEL - PARIS





L'auteur de ce mémoire, M. Marc Havel, Ingénieur Chimiste E.N.S.C.P., est depuis de nombreuses années Ingénieur Conseil auprès de la maison LeFranc & Bourgeois à Paris. Notre groupe de travail ne pouvait souhaiter meilleure collaboration que celle d'une personne si compétente dans le domaine des matériaux et des techniques de l'art moderne.

Je voudrais le remercier ici d'avoir bien voulu nous donner une première ébauche d'étude sur un élément de la couche picturale qu'on est trop souvent tenté d'oublier: le vernis à retoucher. Effectivement, le vernis à retoucher n'est pas un film destiné à recouvrir la peinture une fois celle-ci terminée, mais bien un élément de la couche picturale dont la fonction principale est de permettre au peintre la reprise sur une couche déjà peinte. C'est pour cette raison que nous avons cru bon d'inclure l'étude du vernis à retoucher dans l'examen de la couche picturale, puisque ce vernis est un de ses éléments constitutifs.

A la fin du siècle dernier, un homme génial, M. J.B. Vibert, passionné de problèmes techniques, réussit à mettre au point un vernis à retoucher qui porte encore aujourd'hui son nom. Dès sa création, le Vernis à Retoucher Vibert jouit d'un très grand succès, et son usage se répand bientôt dans toute la peinture moderne. En priant M. Marc Havel d'étudier cet élément de la couche picturale, nous n'osions pas espérer connaître le processus de fabrication, sachant qu'il était toujours un secret jalousement gardé par l'inventeur et par la firme qui le produit.

Dans le mémoire de M. Havel, nous avons l'agréable surprise de découvrir dans les détails, ce secret si bien gardé. J'aimerais remercier ici la maison LeFranc & Bourgeois de sa compréhension si généreuse pour notre recherche. Il va de soi qu'une telle confiance doit être honorée par notre totale discrétion. Cette maison vient de donner le premier exemple d'une franchise et d'une simplicité qui peut inciter d'autres détenteurs de dossiers à faire de même - dossiers dont la connaissance nous permettrait de résoudre bien des problèmes de conservation.



Ce bref mémoire ne prétend pas épuiser le sujet comme une étude soignée. M. le Havel a eu l'obligeance de répondre à notre demande en notant quelques réflexions très rapidement, alors qu'il se trouvait éloigné de tous les dossiers qui auraient pu le servir. Il nous présente ces notes comme le début d'une étude plus approfondie.

P.Cadorin



Vernis à Retoucher

Nous avons proposé de classer les diverses familles de vernis par leur fonction ~~la plus~~ essentielle :

Vernis à peindre: enrichir en liant les couleurs broyées

Vernis à retoucher :nourrir par imprégnation ce qui s'est appauvri

Vernis isolants :éviter des migrations indésirables

Vernis final :contrôler la brillance et constituer une protection ~~renouvelable~~ *renouvelable*

C'est en pensant à telle de ces fonctions que nous arriverons à fixer la composition la plus apte à la bien remplir .C'est ce qui nous permettra de mieux analyser l'influence de chaque élément constituant .Mais, dans cette recherche de l'absolu, nous ne devons pas ignorer que la pratique est moins rigoureuse .En particulier, les vernis à retoucher, dont le nom est pourtant significatif, ont été et sont appelés à jouer plus ou moins heureusement tel rôle nouveau qui est en fait celui dévolu à l'une des autres familles .

Fonction du vernis à retoucher

Elle est d'obvier à une disparition plus ou moins partielle du liant de la matière picturale, ceci, moins pour la consolidation qui est le fait d'un fixatif, que pour le rétablissement des conditions optiques initiales .

La profondeur d'un ton dépend de la transparence .Celle-ci est à son maximum quand l'indice de réfraction des particules pigmentaires est égal à celui de leur liant qui en remplit ^{au lieu} tous les interstices .On sait que, si ce liant est remplacé par de l'air (cas du pastel), la grande différence d'indice de réfraction amène un rejet immédiat de la lumière d'où opacité, luminosité mais aussi coloration faible .

Entre ces deux extrêmes, il peut y avoir, autour des particules pigmentaires, coexistence d'air et de liant .Suivant les proportions, naissent des effets intermédiaires présentant tous les divers degrés de valeurs et aussi d'ailleurs, de matité .

L'artiste choisit dans la variété des techniques, celle où prédomine soit luminosité soit vivacité et valeurs élevées .

Une fois ce choix fait, la différence de réfraction ne doit plus être modifiée . Ce sera l'un des rôles des vernis isolants d'éviter toute migration risquant d'agir sur le rapport liant-pigment.

Mais, notamment dans la technique à l'huile, divers accidents peuvent changer, dans le temps, ce rapport .Si une séculaire transformation "agatise", accroît la transparence et monte , de ce fait, les valeurs, un phénomène beaucoup plus rapide et brutal



les abaisse .C'est l'embu, dû à l'insuffisance de contrôle du séchage ou à l'état de l'infrastructure laquelle absorbe par osmose une partie de l'huile encore liquide .

Cet accident semble avoir peu gêné l'époque classique où un emploi courant d'huiles cuites, polymérisées et saponifiées et surtout de "médiuns" s'opposait à la migration .A peine, un passage du manuscrit de Mayerne montre, chez Van Dyck, l'usage de térébenthine de Venise comme correctif .Les vernis à retoucher sont essentiellement apparus au siècle dernier, en coïncidence avec l'emploi d'huiles crues et aussi, "pour peindre clair", l'amaigrissement du liant par l'abus d'essence volatile .

Le vernis à retoucher va servir à remplacer ce qui est disparu mais sans ajouter plus.Or, les considérations précédentes expliquent la difficulté de la restauration, notamment pour certains modernes, à rétablir la réfraction avec justesse car tout dépassement du rapport liant-pigment initial amène un "plombage" insupportable quand il s'agit d'exécutions relativement maigres, fréquentes depuis un siècle.Pour rendre à l'oeuvre une sonorité exactement accordée, il faut à l'opérateur expérience, sensibilité et patience .Il doit agir par étapes, avec des vernis très dilués et disposer pour contrôler leur effet de suffisants intervalles de séchage .

Par contre, beaucoup d'artistes modernes cherchent un effet immédiat car ils demandent au vernis à retoucher la suppression de leurs embus pour pouvoir lire leur travail précédent et le reprendre immédiatement , les uns dans le frais, les autres sur une surface de ^{tout} suite solidifiée d'où désir d'un séchage rapide , peu propice, nous le verrons à la pénétration .

A côté de ~~l'amélioration~~ cette amélioration de la lecture qui se rattache à la fonction principale, apparaît peu à peu un autre emploi qui, dans des temps plus anciens était rempli, selon les circonstances, soit par un vernis isolant soit par un vernis à peindre constitué d'un produit visqueux à haute polymérisation et rendu très fluide par une forte dilution .

Une telle pratique a pour but de modifier superficiellement l'infrastructure pour faciliter la suite du travail soit en diminuant l'absorption soit en améliorant l'adhérence .

Ainsi, le vernis s'éloigne de son rôle de retouche d'autant que souvent, il sera appliqué sur toute la surface, préparant entre autres des reprises en glacis .

Bien plus, de nos jours, il concerne fréquemment l'oeuvre terminée .Il devient alors un vernis final, même s'il n'en joue le rôle que provisoirement, car sa faible épaisseur permet de l'appliquer avec peu de risques sur des pâtes incomplètement sèches, ressource précieuse à l'approche d'une présentation .

Il est évident qu'en contradiction avec les exigences de la définition initiale, de tels emplois demandent un séchage rapide et une pénétration minime .Le même



produit
ne peut convenir à tout. Ceci explique bien des mécomptes dont les exemples ne se limitent pas aux présentations "aérosol".

En réalité, les dernières fonctions concernent les autres catégories de vernis dont il est d'ailleurs courant de diluer certains à l'aide d'un solvant volatil pour obtenir la fluidité caractéristique des vernis à retoucher en même temps que les avantages considérés.

Pour notre part, nous avons donc à limiter notre étude aux compositions remplissant ce rôle de substitut qui est essentiellement optique.

Qualités requises

Comme à nombre de matériaux picturaux, on demande à ceux-ci d'être filmogènes en passant de l'état liquide à l'état solide, de rester réfringents, incolores, stables (lumière, etc), de conserver l'état vitreux et d'être réversibles.

A ceci s'ajoutent des impératifs propres à cette catégorie :

1°- Pénétration contrôlable Le traitement doit atteindre les couches malades dans toute leur profondeur et sans plus

2°- Absence de migration L'immobilisation doit être absolue dès la solidification sans tendance au fluage ou aux migrations partielles.

3°- Pouvoir garnissant élevé La solidification (séchage) doit laisser dans les pores, le plus possible de constituant permanent.

4°- Affinité sans agressivité pour la matière picturale

5°- Aptitude à la superposition Pouvoir être recouvert par d'autres couches en assurant la liaison avec l'infrastructure.

1°- Pénétration

Deux exemples rappelleront qu'elle doit être suffisante mais limitée :

Un vieux tableau dont la matière est desséchée présente des zones décolorées. La lumière a détruit des laques ^{peintes}, laissant un résidu d'alumine qui privé de liant a constitué une couche opaque ~~opaque~~ ^{ent} empêchant l'attaque de gagner en profondeur. Si un vernis à retoucher est assez pénétrant non seulement il anéantira l'opacité de l'alumine mais il rendra à la matière colorante restée intacte, sa vivacité primitive. *Les couleurs apparemment disparues se voient à nouveau (1)*

D'autre part, beaucoup d'oeuvres ont été ébauchées maigres et parfois sur une préparation à l'eau. Ceci donne un départ opaque et un fond clair, réverbérant. S'il venait à être atteint par le vernis, il foncerait comme une feuille de papier blanc sous une tache d'huile.

Or la pénétration dépend :

a)- D'affinités de surfaces (voir 4°) - Ceci peut-être en premier lieu car on est en présence de réseaux capillaires. Il est, entre autres notoire que, sauf puissants tensio-actifs, l'eau "refuse" sur le gras et inversement.

b)- De la viscosité. Elle ralentit la pénétration, laissant au séchage le temps

(1) Une nouvelle attaque se produira si l'on a insolation.



(de la température,) -4-

de l'arrêter. Elle dépend de la nature des solvants et des poids moléculaires. La grosseur des micelles peut arrêter la pénétration. Ceci ainsi que la présence de l'eau (voir a) fait éliminer l'usage des émulsions.

c)-De la durée de l'état liquide (temps de séchage). Pour un vernis, elle dépend de la volatilité du solvant et de son affinité pour la résine (phénomène de rétention des trop bons solvants). Elle dépend aussi de la matière picturale traitée et des circonstances extérieures (température, aération ou au contraire occlusion par superposition hâtive d'une couche imperméable).

2° - Absence de migration

Toute migration, appauvrissant le remplissage des pores, diminuera l'effet du traitement. Deux autres inconvénients sont à redouter:

a)- Le fluage. C'est l'écoulement lent d'une matière apparemment sèche au point de se casser au choc. L'exemple le plus connu est ^{présenti par} le bitume. Provoqué par des solvants lourds non évaporés ou des plastifiants ^{en excès}, il peut amener une pénétration de l'infrastructure.

b)- L'xsudation - Ce sera le cas de plastifiants liquides à faible affinité pour la résine ; ils se comporteront comme en (4)

Faut-il rappeler les effets désastreux de l'huile qui fut parfois employée pour la retouche en restauration. Ne pouvant sécher en profondeur, elle diffusait jusqu'à l'envers des toiles.

3° - Pouvoir garnissant élevé

Il est obtenu quand la fluidité voulue est assurée par le minimum de constituant volatil. Ceci dépend du solvant mais surtout de la nature et du poids moléculaire du produit dissous. Par exemple, à fluidité égale, une colle à l'eau ~~et~~ à la dextrine ou à la gomme arabique sera bien plus concentrée qu'^{une} ~~la~~ colle de peau.

4° - Affinité sans agressivité

L'affinité pour la matière picturale avec en corollaire la mouillabilité et la basse tension capillaire est indispensable à la pénétration et à l'élimination de l'air inclus.

Comme l'ont confirmé Mrs Giorgio Torracca et Paolo Mora (Note I), il faut éviter les produits fortement polaires, règle concernant d'ailleurs le constituant fixe comme le diluant volatil.

L'affinité entre ces deux produits a aussi son importance : trop grande, la rétention nuira à la fin du séchage, trop faible, il y aura précipitation de la résine, le solvant se libérant pour gagner seul la matière picturale qui, de ce fait ne pourra pas être enrichie.

Un autre danger, dont il faut tenir compte dans la recherche de l'affinité, est l'agressivité. Il arrive qu'elle se manifeste par entraînement ou "saignement" lors de l'application sur des pâtes relativement fraîches. Sur d'anciennes peintures



l'action est plus insidieuse. C'est un lent gonflement ou ramollissement par exemple. Ceci tient à la présence dans le diluant de fractions peu volatiles (solvants lourds ou plastifiants liquides) que concentre l'évaporation des éléments plus légers (1).

5° - Aptitude à la superposition

Le vernis à retoucher ne doit pas garnir en surface; c'est cependant sur le film infime qu'il forme que s'effectuent les superpositions; c'est donc lui qui assure la liaison, d'où nécessité d'affinité avec ce qui va suivre.

Or la reprise se fait généralement par un procédé à l'huile. La liaison sera d'autant plus intime que l'huile et ses diluants seront solvants du vernis solidifié et, en séchant, constitueront avec lui une matière homogène; une copénétration assurée, un passage progressif.

Constitution des vernis à retoucher

L'examen de ces divers impératifs restreint les choix parmi les constituants habituels des vernis.

Il faut noter que cette sélection doit commencer par les solvants. Beaucoup de catégories doivent être éliminées en raison soit de manque d'affinité soit d'aggressivité pour la matière picturale (eau, alcools (2), esters, cétones, etc.). Il y a aussi la question des temps d'évaporation.

Le choix de la résine se fait à partir de là, c'est-à-dire parmi les types solubles dans les solvants retenus (hydrocarbures en général) et dans l'huile à froid (problème de la superposition).

Ceci conduit à ne pouvoir choisir que des résines dites tendres, les plus aptes d'ailleurs à offrir un pouvoir garnissant élevé. Compte tenu de la coloration, on ne trouve guère avant l'apparition des résines synthétiques que des baumes, le mastic puis la dammar, très en vogue au siècle dernier. Très souvent, on préconise alors comme vernis à retoucher un mélange de deux tiers ~~de~~ ~~xx~~ d'essence de térébenthine pour un tiers de vernis à tableaux.

Cependant, vers 1890, J. B. Vibert, soit dans son cours à l'Ecole des Beaux-Arts, soit dans divers écrits (La Science de la Peinture) expose ses critiques :

"On ne s'explique pas à priori, que des vertus particulières soient exigées d'une mixture à laquelle on demande simplement de rendre brillantes des surfaces accidentellement ternies.

"Aussi a-t-on vu servir à ces fins les produits les plus disparates: l'huile de lin pure, des vernis à l'alcool, des pommades, des glutens, et même le siccatif.... Un vernis gras, un vernis Dammar pourrait donc remplir ce rôle immédiat: tout cela forme, tant bien que mal une pellicule brillante, imperméable, propre à recevoir des repeints. Mais, loin d'être solidaire des deux couches superposées, et de s'y intégrer, cette pellicule forme alors une cloison isolante de toute autre nature, plus élastique ou plus cassante, par laquelle la pâte de couleur prend une structure feuilletée au lieu de combler un agglomérat homogène et compact."

"..... Les vernis à l'essence (de térébenthine) ont tous un premier inconvénient, qui tient à la nature même des essences qui ne s'évaporent pas complètement, laissant un résidu visqueux et coloré.....

- (1) (2) - C'est surtout dans certains vernis "Dammar" qu'on observe cette présence.
(2) (3) - Le fameux "verniss à retoucher" Soehnée, à la gomme-laque, est un isolant.

C'est à l'essence



..."Quant aux baumes ~~rx~~ et aux résines tendres, ou bien ils contiennent des huiles essentielles qui finissant lentement de s'évaporer à travers les pores de la peinture sèche amènent des retraits ou des craquelures ou bien, comme la dammar, comportent des parties molles qui dans l'huile forment un mélange poisseux, désagréable à manier et incapable de bien durcir."

Entre temps, Vibert a cherché des remèdes :

1°- Remplacer l'essence de térébenthine par un solvant assurant un séchage franc.

(Il retiendra certains dérivés du pétrole qui pénètrent facilement ^{dans} les pores sans attaquer la peinture .

2°- Extraire ce qu'il appelle la "résine normale" . C'est la fraction qui parmi les constituants nombreux et variables de la dammar, en constitue la partie à la fois "dure, incolore, absolument transparente et soluble à froid dans l'huile et le pétrole."

3°- Ne plastifier qu'avec des produits non agressifs et en trop faible proportion pour provoquer le fluage .

Cependant, Vibert ne révèle pas son procédé et il conclut son livre :

"On comprend qu'un auteur ait l'amour-propre de vouloir que ses inventions donnent les résultats qu'il annonce et qu'il s'entoure de toutes les garanties possibles, mais on comprendra aussi qu'il ne peut pas être responsable de tout ce que l'on fabriquera ou que l'on a déjà fabriqué avec ses procédés plus ou moins mal compris. Voilà donc pourquoi cet auteur déclare qu'il ne garantit, parmi les produits que le commerce peut présenter comme faits d'après ses procédés, que ceux qui portent la marque de la Maison Lefranc et Cie," 64 et 66 rue de Turenne à Paris .

..."Non seulement ces produits sont fabriqués d'après nos indications et nos formules, mais nous n'en avons autorisé la fabrication qu'à la condition qu'elle serait toujours soumise à notre surveillance ."

Bien qu'ils aient acquis une grande renommée, il serait donc difficile de connaître la composition des produits Vibert sans cette collaboration avec l'ICOM de la Fédération Européenne des Fabricants de Couleurs d'Art qui est née en octobre 1972 à l'instigation du Docteur Cadorin et de son groupe de travail et aussi, nous pouvons le dire car nous leur devons cet hommage, des "Couleurs Lefranc-Bourgeois", continuatrices de l'ancienne maison "Lefranc et Cie" .

Un des premiers fruits de cette collaboration nous est offert ici par cette société ^{car} ~~par~~ son chef de laboratoire, Mr Jean Riccarand a mis à notre disposition le meilleur document qui soit : les photocopies des fiches de fabrication qui sont plus que des formules puisqu'on y suit la description de l'appareillage, les diverses phases des opérations et les procédés de contrôle .

Vernis, Vibert

Il serait trop long de donner ici tous ces détails . Par contre, pour la compréhension du procédé, une simple formule serait insuffisante car celle-ci comporte comme matière de base, cette ⁽¹⁾ ~~résine~~ résine V, qui n'étant pas un produit commercial, doit d'abord être spécialement préparée.

Fabrication de la résine V

C'est une extraction sélective :

Dans un agitateur rapide, dissoudre à froid, de la gomme Dammar dans un mélange

Resine V (de Vibert) appellation donnée à l'intérieur de la maison Lefranc à "résine normale"



de deux tiers d'essence F et d'un tiers d'acétate d'éthyle. Puis, toujours sous agitation ajouter du méthanol en volume égal à celui de ces solvants.

Cette addition provoque un précipité qui, après décantation et élimination du liquide est lavé, trois fois à l'acétone, opérations comportant autant de filtrations intermédiaires.

Quand le dernier liquide de lavage a un extrait sec inférieur à ~~50%~~^u 50% le précipité, définitivement recueilli est étendu sur des papiers-filtre et séché à l'air.

Notons, parmi les divers contrôles, dont l'un témoigne de la solubilité par-faite dans le White-Spirit, la valeur élevée du point de fusion qui ne doit pas être inférieure à 150°. Cette caractéristique explique l'excellent séchage des vernis à base de cette résine, même lorsqu'ils sont légèrement plastifiés. Le rendement signalé est inférieur à 50 ~~à~~ % du poids de la dammar traitée. Naturellement ceci amène à trouver des utilisations des sous-produits, problème qui ne nous concerne pas ici.

Composition des ~~Les~~ Vernis de Vibert

Cette résine ~~peut~~ donner, par dissolution à froid les deux vernis suivants:

a)- Le vernis à peindre (extrait sec de 23 % constitué à égalité de résine V et d'huile d'oeillette. Le solvant volatil comporte deux tiers de pétrole et un tiers de White-Spirit.

b)- Vernis à retoucher (extrait sec 20 % ; solvant: White-Spirit

L'extrait sec est constitué de résine V, comportant le dixième de son poids d'huile d'oeillette. Cette quantité est trop faible pour provoquer des migrations mais suffit à éviter des fendillements ou des dévitricifications.

4 % environ d'huile de vaseline constituent un solvant lourd non agressif.

Propriétés du vernis à retoucher de Vibert

Il faut remarquer l'extraordinaire intuition de Vibert car ~~est~~ grâce à elle et à des ~~expériences~~^{recherches} empiriques, il a pressenti, voici plus de 80 ans, ce qu'allaient établir, de façon scientifique, les recherches précises de Mrs Torraca et Mora : la nécessité pour assurer liaison et mouillabilité que deux constituants (fixe et volatil) soient le moins polaires possible.

Or, c'est ici le cas du solvant, une essence de pétrole faiblement aromatique (I).

C'est aussi celui de la résine V puisque selon l'adage "similes similibus solvantur", tous les produits polaires contenus dans la dammar ont été dissous par l'alcool méthylique et l'acétone, c'est-à-dire éliminés par le traitement.

D'autre part, ce vernis présente les caractéristiques que le début de cette

(I)- Voir dans "La Science de la Peinture" :
"Une goutte de pétrole sur une toile peinte depuis longtemps, traverse la peinture sans rien dissoudre, et ressort de l'autre côté, là où l'essence de térébenthine ne pénètre même pas...."



ont montré ^{desirable} ~~favorables~~

-8-

étude: non-agressivité, séchage net sans poissant (grâce au haut point de fusion) et pourtant molécules aussi ténues que celles de la dammar, rien n'ayant provoqué une polymérisation), enfin, réversibilité (I) avec solubilité à froid dans l'huile et l'essence, ce qui permet entre autres aux repeints, suivant le mot de Vibert, de "prendre racine" dans l'infrastructure.

Les utilisateurs

Aussi, dès sa diffusion, ce vernis a été presque mondialement employé et, ainsi que d'autres vernis à retoucher, souvent pour d'autres usages que la retouche. Pour ne citer que Dubreuil, celui-ci commençait par passer du vernis Vibert sur ses panneaux absorbants.

Les enquêtes auprès des fournisseurs des peintres, prévues par ~~l'ATOC~~ l'ICOM ou ses autres moyens d'investigation permettront sans doute d'obtenir plus de précision sur les divers utilisateurs.

Mais le vernis à retoucher reste un auxiliaire discret que tout le monde emploie et dont personne ne parle. On ne peut guère espérer plus que connaître des cas où il aurait servi de vernis à peindre pour l'exécution de glacis.

Les inconvénients

Les utilisateurs qui se font le mieux connaître, ce sont les mécontents. Le vernis de Vibert en a connu comme d'autres mais avec cette particularité de garder leur fidélité. En un mot son emploi n'offrait que satisfaction mais ceci, tant qu'il s'était bien conservé en flacon. Or, ici est le point faible dont on rendrait responsable la conduite de la fabrication si une enquête plus poussée, ayant établi que cet inconvénient a toujours existé, il a bien fallu penser à la composition même.

Or, il s'agit d'un constituant de la dammar. Celle-ci, dans les essences, ne forme pas une solution vraie mais se comporte comme une suspension colloïdale, transparente au début grâce à la finesse des micelles. De faibles variations répétées de la température grossissent ces dernières. Un louchissement apparaît et même une coagulation complète et irréversible (à froid) peut se produire; la résine se sépare du solvant.

Ce phénomène dépend de la nature de celui-ci. Quelques centièmes de solvant polaire ajoutés au début suffisent à l'empêcher et l'on sait très bien maintenir limpides des solutions de dammar à l'aide de certains alcools lourds ou esters. Mais pour le cas qui nous occupe, nous en avons dit les graves inconvénients.

La découverte de Vibert est un exemple des qualités que doit présenter un vernis à retoucher mais elle doit aussi être une incitation à mettre au point, grâce aux résines que la synthèse peut maintenant créer, un vernis nouveau qui présentera ces avantages sans aleva de conservation à l'état liquide.

Marc Havel

Ingénieur-chimiste ENSCP

(Groupe de travail de la Peinture Contemporaine)

(I) - Après exposition prolongée, il n'y a plus réversibilité dans les essences de pétrole ou de térébenthine. Il leur faut ajouter un solvant (colaire). Cette insolubilisation partielle est d'ailleurs le fait de tous les vernis (dammar, mastic, cétoniques, etc).







On the contrary Hendy claimed the necessity of masking blemishes on paintings in Galleries, in order to give visitors an undisturbed perception of artistic expression of paintings.

I fully agree with the opinions of the late Paul Coremans, as well as with Sheldon Keck, and George L. Stout, and many other specialists in conservation, who expressed their point of view in this Congress. Retouching must be limited to the strictly necessary and possible minimum. Since 1948 when I expressed my opinion in an article on Aesthetics and Ethics in Conservation⁽²⁾. I would not like to change a word.

The range of inpaintings depends upon many factors. Actual condition, size and numbers as well as distribution of blemishes, and the actual or future destination of the art object, if it is to be stored in scientific depository in a museum, take its place in a gallery, be a decorative element in an historical interior or be used during religious services in church, must be taken into consideration before treatment.

As an example of a painting on which inpaintings were needless I would like to mention the Italian triptich of the early 15th century, belonging to the National Museum in Warsaw, which I myself treated in 1938⁽³⁾. Lost parts of paint and ground were not filled by putty and inpainted, but the visible parts of the wooden support were impregnated by wax-resin paste. The colour of the wood harmonize with the well preserved in general tone of the painting and gilding. But such harmony will not be possible to obtain by this method if the painting is on canvas. The texture of the support will disturb the harmony.

In many cases well preserved paintings have small losses of paint and ground, and sometimes of support too, such as tears and holes. The repair of such damages is absolutely necessary for protection. If such painting is appropriate for a gallery, masking of blemishes must be executed^(4,5).



Even if the inpainting is perfectly matched, the experienced specialist will find the repaired parts, and the art historian interested in the actual condition can compare the painting to documentation of treatment containing the obligatory photography before inpainting, or photographic record of U.V. Fluorescence before inpainting.

The methods of inpainting damages on easel painting can be various. Perfectly matched in colour as well as in texture, differing in tone (lighter), or by application of the Italian method "tratteggio", which is much more adequate for murals. A very interesting method was done by R. Arcadius Lyon in 1941(6), filling the lost part of a very well preserved "Adoration of the Magi" by Fogolino in the Fogg Art Museum, Cambridge Mass.. The filling putty was inpainted by very fine lines adjusted to the form of the reconstructed elements of the lost part, like an engraving. From a distance of one and a half meters the inpainting perfectly matched the well preserved parts. The drawback of such inpainting, which takes much time, is its expensiveness.

It should be noted that small lost parts of a painting in early unicoloured backgrounds, drapery, sky or foreground remain, seem not to be subjected to discussion, if in general the painting is well preserved. If e.g. a perfectly preserved portrait by a great master has a mechanical damage of the eye, two different solutions could be suggested: filling and inpainting or without inpainting and in consequence removing the painting from the gallery and putting it in store accessible to specialists.

A point of view concerning the problems of inpainting of polychrome sculptures was expressed in my paper read at the 4th I.I.C. Congress "On Conservation of Stone and Wood", held in June 1970 in New York.



The murals need in principle the same methods. The difference of perception is in distance in looking on easel paintings and murals as an element of architecture. For that reason inpainting could be executed on large lost parts only, leaving the small ones without retouching. Inpainting could be executed with the Italian method "tratteggio" or, as in Poland, by small regular points. For large missing parts of paint and plaster the reconstruction, if necessary to harmonize the composition, could be made as a facsimile but separated from the preserved original painting by a fine white line visible from a short distance only.

Reconstruction of losses of murals must be restricted to illusionistic wall paintings of the 16th to 19th centuries. The Romanesque and Gothic murals need only adjusting the colours of repairs (next plaster filling the gaps) to the surrounding preserved painting.

The technique and materials used for inpainting differ in many countries. Easel paintings, oil as well as tempera, can be inpainted with water-colours and glazing over with resinous medium colours as e.g. acrylic or cyclohexanon synthetic resins⁽⁷⁾ or dammar with beeswax⁽⁸⁾.

Inpaintings on murals depend on the technique of the original. For each kind of technique - "buon fresco", "al secco", or mixed technique finished in tempera, the medium must be chosen which will have nearly the same grade of hygroscopicity as the painting, to avoid differences in intensity of colours between the original and the inpaintings by fluctuations of atmospheric conditions^(RH).

The solving of the problems of retouching (inpainting) depends on the above mentioned circumstances and the decision must be taken individually in each case by the conservator (restorer) in agreement with the art historian - keeper of the gallery.

The high level of personal artistic culture of the conservator (restorer), his ethics, experience and skill and, of course, his respect for art objects can assure the proper solution of the complicated and delicate problem of retouching.



NOTES and REFERENCES

- . "The Aesthetic and Historical Aspects of the Presentation of Damaged Pictures". Acts of the Twentieth International Congress of the History of Art: Studies in Western Art. Vol. IV. Princeton University Press, Princeton N.J., 1963, pp. 137 - 186.
- . Marconi B.L. Estetyka i Etyka w Konserwacji (Aesthetics and Ethics in Conservation). Ochrona Zabytkow (Protection of Monuments), Warsaw - Cracow, 1948, No. 2.
- . Marconi B.L. Estetyka i Etyka o.c.
- . Marconi B.L. Aesthetic Problems in the Conservation of Easel Paintings, Conference on Conservation of Canvas and Panel Paintings. Torun, October 1970. Ministry of Culture and Arts. Centre for Documentation of Historic Monuments.
- . Philippot A. and P. Le problème de l'intégration des lacunes dans la restauration des peintures. Institut Royal du Patrimoine Artistique. Bruxelles, Vol. II., 1959.
- . Ruhemann H. The Cleaning of Paintings. Faber & Faber, London. 1968.
- . Private information kindly given by Miss Elizabeth H. Jones, Fogg Art Museum. Harvard University, Cambridge, Mass.
- . Straub R.E. Retouching with Synthetic Resin Paint. Museum Journal, Vol 62, No. 2, 1962.
- . Ruhemann H. The Cleaning o.c.







1/3

The International Council of
Museums -
Committee for Conservation

Conseil International des
Musées -
Comité pour la Conservation

Madrid: 2-8 octobre 1972

EXAMEN DES PROPRIETES DE LA COUCHE PICTURALE AU
COURS DE LA FIXATION ET SA REMISE EN PLACE

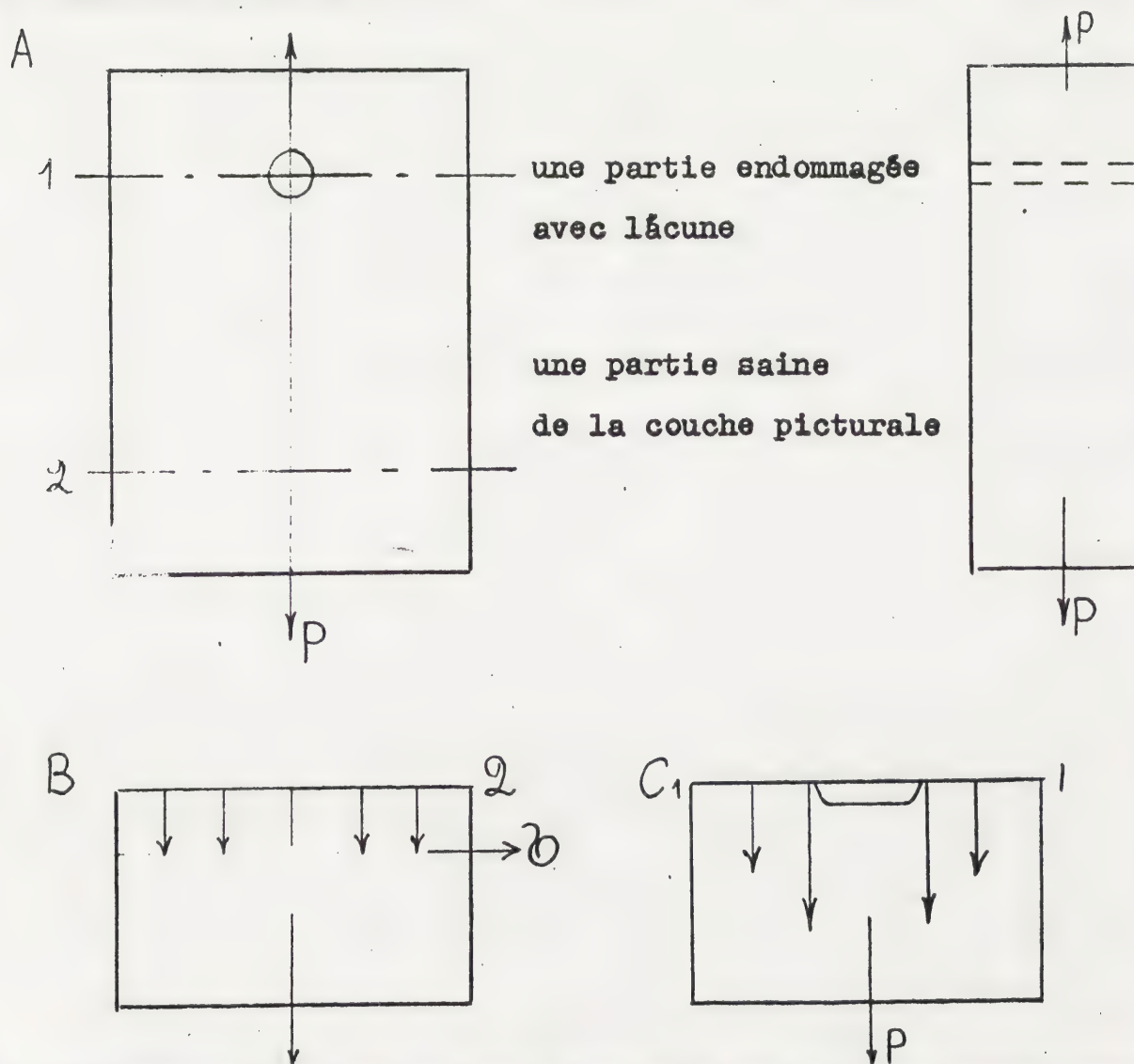
par

L.A. Kouzmitch et L.I. Jachkina

8981 72



La couche picturale d'un tableau à restaurer a des propriétés d'un matériel fragile et se détériore sous le moindre effort. Même un simple frôlement peut risquer l'atteindre. Ce phénomène est dû à la présence des fissures, lacunes et égratinures de différentes dimensions sur la surface de la couche picturale, autour desquelles se trouvent des endroits des tensions locales. Le fragment de la couche picturale endommagée peut être présenté sur un schéma comme suit:





Dans un tel fragment (A), lors de l'opération de son fixage et de sa remise en place se forment les efforts de traction (P). Les tensions () dans des parties de la couche picturale saines et dans des zones malades seront réparties d'une manière différente: dans la partie saine - la section 2-2 (B) - ces tensions seront réparties uniformément, tandis que dans la section 1-1 (la partie endommagée) (C) - ces tensions seront inégales; à savoir, ils seront de 3 fois plus fortes autour de la lacune (3). Une telle élévation de la tension ne s'étende qu'à une partie assez insignifiante de la section, tandis que dans toutes les autres parties ils restent égales à . Ainsi, n'importe quelles égratignures et lacunes de la couche picturale, même insignifiantes, peuvent faire abaisser brusquement la solidité d'une couche picturale fragile, parce que les matériaux, dans l'état fragile, ne supportent, sans être détériorés, que déformations très faibles.

A cause de l'état pareil des matériaux, on ne peut pas effectuer la pose et la fixation de la couche picturale, car ces opérations provoquent l'apparition de nouvelles égratignures.

Afin de faire la couche picturale moins sensible à ces tensions, il est nécessaire de changer les propriétés de cette couche picturale, en lui donnant une certaine plasticité. Dans une couche picturale plastique, qui a des lacunes, les tensions lors de l'opération de fixation sont réparties de la même façon que dans la couche picturale fragile; mais, dans le premier cas, ils n'augmenteront pas près de bords des lacunes et leurs valeurs seront presque égales sur toute la partie de la surface.

Donc une telle couche picturale au cours de la fixation ne se détériore pas, en se déformant seulement dans un sens nécessaire. La peinture, en tant que matière plastique, capable de se déformer fortement sans être détériorée, peut être facilement aplanie.

La plasticité de la couche picturale est assurée par l'effet simultané de deux agents; du mélange adhésif et de la chaleur. Une telle action combinée des deux agents, comme l'a montré l'expérience, assure une bonne plasticité, sans altérer en rien la texture de la couche picturale. Le degré



de plasticité sera fonction de la quantité de mélange adhésif, absorbée par la couche picturale au bout d'un certain temps.

Afin d'effectuer les essais nous avons préparé les échantillons de la couche picturale, dépourvue de la préparation et de la toile, mesurant de 5x10 cm. et de 1 mm d'épaisseur nominal. L'échantillon était suspendu à l'aide d'un dispositif spécial de sorte que son revers resterait toujours sec. Des mélanges adhésifs chauds sont déposés en portions égales, avec le chauffage intermédiaire d'échantillon.

La quantité de mélange absorbé était déterminé partant de la différence entre les poids des échantillons de la couche picturale sèche et de celle imprégnée de mélange adhésif, présentée en pourcentage.

Tableau N 1

La quantité de mélange adhésif, absorbé par
la couche picturale

NN	Mélanges adhésifs	Degré d'absorption	Temps
1.	Eau distillée	0,13%	10 min.
2.	Solution de colle d'esturgeon à 5%	2,24%	10 min.
3.	Solution de colle d'esturgeon à 5%, modifiée par le diluant N.4	3,06%	10 min.
4.	Solution de colle d'esturgeon modifiée par le hydrocarbure aromatique	4,24%	10 min.

Ce tableau présente les moyennes du degré d'absorption. La différence des valeurs est une fonction de force de cohésion entre le mélange adhésif et la couche picturale. Plus est la



cohésion, plus est la pénétration du mélange adhésif dans la couche picturale. La quantité de mélange absorbé conditionne le changement de l'état de la couche picturale, c'est-à-dire sa transformation de l'état fragile à l'état plastique.

Jusqu'à ce jour ce problème restait non résolu dans la restauration; la réaction de la couche picturale à l'action d'un mélange adhésif n'était pas encore étudié.

Nous avons taché d'éclaircir ce problème par l'emploi de la méthode de tensométrie des échantillons de laboratoire à l'aide des tensométrie de résistance en zigzag.

Afin d'effectuer les essais, on a préparé des échantillons de la couche picturale, dépourvue de la préparation et de la toile, mesurant de 6x20cm. Comme mélanges adhésifs sont employés les solutions suivantes.

- 1) Mélange N.1 - Solution chaude de colle d'esturgeon avec du miel;
- 2) Mélange N.2 - Solution de colle d'esturgeon avec du miel, modifiée par le hydrocarbure aromatique.

Le régime des tests a été élaboré sur la base de l'expérience pratique de restauration et de la méthode d'identification de la quantité de mélange adhésif, absorbé par la couche picturale; il se compose d'étapes suivantes :

- 1) Action d'un mélange adhésif chaud pendant 5 minutes;
- 2) Séchage en air pendant 1 heure;
- 3) Séchage en air pendant 24 heures.

Dans les étapes 2 et 3 la température du mélange adhésif n'avait aucun effet sur la couche picturale. Les changements de l'état de la couche picturale lors de l'application de mélange adhésif chaud, suivie de séchage graduel, sont mesurés par un appareil de mesure de la déformation électronique. Une grande sensibilité de cet appareil nous a permis d'enregistrer les étapes successives de la transformation de la couche picturale de l'état fragile à l'état plastique. La réaction de la couche picturale au moment de l'application des mélanges adhésifs sur sa surface était différente; au mélange N 2 elle était plus forte de 1,5 fois, qu'au mélange N 1.



En effet, lors de l'action du mélange N2 pendant 10 minutes, la couche picturale est changée sur 425 unités relatives, tandis que lors de l'action du mélange N1 - seulement sur 250 unités relatives. Cela montre que le mélange adhésif N2 donne à la couche picturale une plasticité plus grande, nécessaire pour les traitements de restauration. Après un séchage en air pendant une heure des mélanges appliqués, l'état de la couche picturale est presque identique dans les deux cas et ses valeurs correspondantes font 325 et 295 unités relatives. Cela c'est produit suite à l'abaissement de la plasticité de la couche picturale, recouverte de mélange N 2, et suite à l'élévation insignifiante de la plasticité de la couche picturale avec le mélange N 1. Après un séchage en air pendant 24 heures les valeurs de plasticité restent les mêmes. Cependant une plasticité de la couche picturale, acquit grâce au mélange N 2, a un caractère stable, qui ne change presque pas pendant une longue période de temps. La couche picturale dans l'état pareil peut facilement être remise sur sa place; la cohésion entre elle et la préparation et la toile se trouve rétablie. L'adhérence entre la couche picturale et les éléments inférieurs d'un tableau est une des conditions les plus importantes pour une restauration de qualité. Elle était déterminée avec beaucoup de précision au moyen d'un tensomètre de résistance. Cette méthode, quand on examine une couche picturale fragile et une toile usée, est un cas unique dans nos examens. La capacité d'adhérence de ces matériaux ne peut pas être contrôlée par méthode traditionnelle d'arrachage ou de clivage en raison de leur grande fragilité. Pour déterminer la force d'adhérence entre la couche picturale et les différentes préparations (à la craie, émulsives, à l'huile) nous avons comparé les réactions à la traction des échantillons, qui avaient des zones de contrôle et celles d'expériment. La partie d'échantillon, où la couche picturale était collée sur la préparation à l'aide des mélanges susmentionnés, servait de zone d'expériment. Une autre partie d'échantillon, préparée dans le laboratoire selon la technique d'exécution d'un tableau par un peintre, servait de zone de contrôle. Les données obtenues nous ont permis de constater, que la plus grande différence de valeurs de la déformation des échantillons s'observe quand il s'agit de la préparation à l'huile, et celle la plus petite - quand il s'agit de l'enduit à la craie.

Le tableau N 2 nous montre, que tous les mélanges adhésifs sont entièrement convenants pour le traitement de restau-



ration, et toutefois le mélange N 2 possède les meilleures propriétés adhésives.

Tableau N 2

NN	Echantillons	Mélanges adhésifs	Différence des valeurs de la déformation
1	Préparation à la craie	mélange N 1	$0,5-4^{\circ} 1 \times 10^{-5}$
		mélange N 2	$0,5-2^{\circ} 1 \times 10^{-5}$
2	Préparation émulsive	mélange N 1	$1 - 8^{\circ} 1 \times 10^{-5}$
		mélange N 2	$1 - 6^{\circ} 1 \times 10^{-5}$
3	Préparation à l'huile	mélange N 1	$1 - 12^{\circ} 1 \times 10^{-5}$
		mélange N 2	$1 - 4^{\circ} 1 \times 10^{-5}$

Donc, la transformation de la couche picturale de l'état fragile à l'état plastique - c'est une condition indispensable, qui permet de faire toutes les opérations au cours du fixage de la peinture. La meilleure plasticité de la couche picturale peut être assurée par l'action simultanée des deux agents; du mélange adhésif et de la chaleur. La plasticité de la couche picturale est une fonction de quantité de mélange de l'adhésif absorbé. La peinture plastique adhère parfaitement à la préparation et à la toile.







La retouche dans la restauration de tableau et ses différentes possibilités.

Avant de retoucher une peinture, le restaurateur devrait se poser certaines questions de base. Il est important de se rendre compte que le plus petit changement porté à la matière d'un tableau, diminue sa valeur et fausse son authenticité. Mais le fait de voir l'oeuvre d'art uniquement comme document, est fausse, car sa réalité artistique ne peut pas être séparée de sa réalité historique. Si pourtant on ne se préoccupe que de son côté historique, on risque de détruire son unité. L'oeuvre d'art est unique et ne peut se reproduire. La retouche qui veut imiter le manque de l'original, n'est qu'une illusion. Si toutefois on essaie de restituer la partie manquante, cette restauration ne peut se faire que d'après la conception artistique de l'époque où on la fait. Chaque époque amène de nouvelles méthodes. Des retouches anciennes sont éliminées, on les remplace par des nouvelles. Il est clair que chaque intervention représente un danger pour le tableau. D'après le Dr. Althöfer on peut différencier cinq sortes de retouches: la retouche normale, la retouche totale, la retouche neutre, le trattaggio (ou Rigatino) et la restauration de la peinture en tant que fragment. Il est entendu que l'on peut employer plusieurs méthodes dans le même tableau. Chaque méthode dépend du tableau que l'on a à restaurer, du restaurateur qui fait le travail, de la valeur du tableau etc. Il est donc impossible de donner un système rigide, mais il est intéressant d'étudier les différentes possibilités qui permettront de faire un choix entre les différentes méthodes.



La retouche normale: Le but de la retouche normale est de redonner au tableau son unité, en respectant sa valeur documentaire. Dans beaucoup de cas, cette méthode semble être la meilleure. La surface endommagée est retouchée de telle manière que l'oeil non avisé du spectateur n'est plus dérangé par le ou les manques. Il suffit de prendre une loupe ou de se rapprocher de la peinture pour voir la retouche. Une partie importante du tableau sera retouchée d'une manière plus intensive qu'un arrière-plan neutre. Il est possible aussi, que la forme, la couleur, la structure d'un manque sont tels que la retouche en devient superflue. Le manque se fond alors avec l'original. Techniquement parlant la retouche normale a beaucoup d'avantages. Le restaurateur peut employer facilement des matières réversibles, tandis que dans le cas de la retouche totale et pour atteindre une imitation parfaite, le restaurateur emploie souvent des matériaux qui, avec le temps ne sont plus réversibles. Vu ses différentes possibilités et son manque de principe, la retouche normale exige de la part du restaurateur du tact et le sens de la responsabilité.

La retouche totale : La retouche totale est une retouche qui s'insère exactement dans l'original. Elle se différencie des retouches totales d'autrefois par le fait qu'elle se limite de nos jours exactement au manque et qu'elle ne dépend pas du goût ou du style du restaurateur. Cette façon de retoucher considère avant tout l'esthétique de l'oeuvre d'art. Cette méthode n'est possible que si on la comprend comme une interprétation critique, qui veut retrouver l'unité perdue. Il est entendu que le côté esthétique et optique de ce genre de retouche est relatif. Elle dépend malgré tout de l'époque à laquelle elle est faite. On aura donc tendance par la suite à la refaire, ce qui présente un danger pour l'oeuvre d'art.



En plus, le côté falsificateur de la retouche totale est à mentionner. Le spectateur est trompé; il croit avoir à faire à une oeuvre d'art sans défaut.

Il n'y a pas très longtemps encore, on prétendait qu'une bonne retouche devait être faite exactement dans la technique de l'original. Cela ne semble plus être nécessaire, car il existe de très bons matériaux modernes de peinture, plus pratiques que les anciens, et dont l'effet esthétique correspond à l'original. D'un côté on s'efforce d'employer des matériaux stables qui s'altèrent le moins possible, d'un autre côté on s'efforce d'adapter la retouche à l'original en lui donnant un vieillissement artificiel. Le problème se résume ainsi: on en peut pas éviter tout-à-fait le vieillissement naturel de la retouche qui ne correspondra pas au vieillissement de l'original.

Un autre problème est celui des retouches de grandes parties manquantes ou de parties très importantes du tableau. On peut se référer aux sources littéraires ou encore à d'anciennes gravures ou copies. La copie par ex. n'a pas le caractère sûr d'un document, mais celui d'une analogie. L'emploi d'une copie conduit à une double interprétation: la copie est d'une part la transposition de l'original, d'autre part le restaurateur se sert à son tour de la copie pour restaurer l'original. Ceci est aussi valable pour la photographie. Mais malgré tout, la photographie représente une aide de première importance pour le restaurateur.

Grâce à la retouche totale, le tableau retrouve de nouveau son unité première. Mais la perfection de ce genre de retouche nous cache en fait le vrai état d'un tableau.

La retouche neutre: Nous l'avons vu, la retouche totale se préoccupe avant tout de l'esthétique du tableau, tandis que la retouche neutre fait appel à son côté documentaire. Le tableau étant considéré unique, le restaurateur refuse toute adjonction de couleur et de forme. On mastique le



manque jusqu'au niveau de l'original et on l'adapte par un ton neutre à l'original. On conserve plutôt qu'on ne restaure et on respecte la valeur documentaire de l'oeuvre. Mais ce genre de retouche n'a jamais vraiment fait école. Il est entendu que cette méthode de la retouche neutre, n'est pas praticable pour l'antiquaire ou le collectionneur, car son effet optique est parfois dérangent. On pourrait la concevoir éventuellement dans un musée.

Le tratteggio ou rigatino :

Le tratteggio, en français hachures verticales, est une manière de retouche qui tente de redonner à l'oeuvre son unité perdue tout en respectant son caractère documentaire. Les couleurs adaptées à l'original sont mises en hachures. Le tableau regardé à une certaine distance reprend son unité. Ces retouches sont faites à l'aquarelle sur le mastic. Les hachures sont toujours verticales et s'adaptent par leur couleur et leur densité à l'original. Le tratteggio s'est développé tout d'abord à "l'Istituto centrale del restauro " à Rome. Le tratteggio fut d'abord des hachures régulières. Avec le temps, on fit des hachures plus petites et de différentes longueurs. La retouche s'adapte alors mieux à l'original. Ce genre de raccord fut d'abord appliqué dans la fresque. La restauration de la fresque, avec sa technique particulière, a certainement beaucoup influencé la restauration des peintures en Italie et le tratteggio reste la méthode la plus répandue. En outre, cette méthode romaine se base sur des réflexions théoriques ce qui explique le succès du tratteggio dans notre époque scientifique. Il s'affirme en tant que méthode exacte de conservation qui voit l'oeuvre d'art comme document historique, en prenant la documentation directe dans le tableau.

La restauration du tableau en tant que fragment :

Plus l'état original d'une oeuvre d'art devient fragmentaire plus sa reconstitution devient difficile. Une retouche



totale reste ici douteuse, la retouche neutre est, esthétiquement parlant, peu satisfaisante. Ainsi on se décide de protéger la partie originale de la ruine totale et on renonce à la reconstitution de l'état original. L'oeuvre d'art est présentée dans son état délabré. Le fond ou encore le support de bois ou de toile restent visibles. Si les parties manquantes sont trop dérangeantes, on les estompe. On devrait employer cette méthode de restauration, là où la surface des manques et d'une grandeur telle, qu'elle exclut une reconstitution. Laisser le tableau comme fragment a l'avantage suivant: le restaurateur ne touche pas à la substance-même du tableau et il laisse la possibilité d'une reconstitution ultérieure. En outre, le contrôle du tableau malade est facilité. Lorsque les manques sont très importants, et que le mastic n'est plus existant, les influences extérieures atteignent le support et éventuellement aussi le fond et la couleur de l'original. On peut alors isoler les bords entre la peinture et le support. La restauration d'un tableau en tant que fragment dépend de la valeur et de l'importance du tableau, mais pas forcément de son appartenance, car la peinture en tant que fragment est pensable aussi bien dans un musée que chez un particulier.

D'autre part, on peut se demander si on ne pourrait pas laisser une ancienne restitution (à condition naturellement qu'elle ne recouvre pas l'original). Et ceci pour deux raisons: d'une part nous ne nous sentons plus en mesure d'accepter de nouvelles restitutions ou d'autre part nous admettons à quel point la validité d'une restauration d'un tableau en tant que fragment, est relative.







A NEW KIND OF OLD GREEN COPPER PIGMENTS FOUND

9/5

E.H. VAN 't HUL-EHRNREICH

P.B. HALLEBEEK

I C O M

INTERNATIONAL COUNCIL OF MUSEUMS/ CONSEIL INTERNATIONAL DES MUSÉES
COMMITTEE FOR CONSERVATION COMITÉ POUR LA CONSERVATION

OCTOBER

2 - 5

OCTOBRE

1972

MADRID

SPAIN / ESPAGNE

8981 64

CENTRAL RESEARCH LABORATORY FOR OBJECTS OF ART AND SCIENCE, AMSTERDAM



A NEW KIND OF OLD GREEN COPPER PIGMENTS FOUND

Introduction

During analysis of old green copper pigments with the aid of infrared spectroscopy in the authors' laboratory, it was frequently found that some pigments did not belong to the well-known series of chrysocolla, copper resinate, malachite, schweinfurter green, or verdigris.

Out of about sixty green copper-containing samples, over twenty infrared spectra showed the existence of at least five pigments unknown to us. All the samples had been taken from objects dating from the 11th until the 16th century, which had eventually become overpainted. There was a great variety of objects, such as: leather wall-hangings, polychrome sculptures, wallpaintings, sarcophagi, canvas paintings, indian paintings on textiles and illuminated manuscripts.

To confirm the existence of the unknown pigments, a Debye-Scherrer powder diffractogram was made of most of the samples and this method showed even more than five "new" pigments.

Reference materials

1. Several years ago the Doerner Institute in Munich had been so kind to give samples of all their reference pigments to the authors' laboratory. This collection includes:
 1. Chrysocolla, $\text{Cu Si O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 1. Copper resinate, made of Venice turpentine and verdigris.
 1. Copper resinate, commercially available, made of Na-resinate and copper sulfate.
 3. Malachite, $\text{Cu CO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$
 3. Schweinfurter green, $\text{Cu (CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 3 \text{ Cu(AsO}_2)_2$
 7. Verdigris, neutral, $\text{Cu (CH}_3\text{COO)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 2. Verdigris, basic, $\text{Cu (CH}_3\text{COO)}_2 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
 1. Verdigris, basic, $2 \text{ Cu (CH}_3\text{COO)}_2 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
 3. Copperacetate, neutral, $\text{Cu (CH}_3\text{COO)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2. Synthetic basic copper carbonate, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, Merck.
3. The mineral Atacamite, from Chili.
4. The mineral Atacamite, from St. Just, Cornwall, England.
5. The mineral Pseudo Malachite, from Libethen near Neusohl, Slovakia.



Experimental

The infraredspectrometer used, is a double-beam instrument of Perkin Elmer, model 13, with the infraredmicroscope of Perkin Elmer, model 85 (5).

The spectrometer with the microscope can be used only for single-beam measurements. So, in spite of the N_2 -flushing of the instrument, the spectra obtained, are more or less disturbed by absorption bands of H_2O and CO_2 in the air. Especially the area between 1750 and 1350 cm^{-1} is little useful for identification.

Because there were only very small samples available, containing the unknown pigments, the isolated pigment grains were pressed in a micro KBr-pellet of 0.5 mm and a single-beam spectrum had to be made with help of the infrared microscope attachment.

For that reason a few spectra in scheme 2 of pigments of which we did not have reference material for a double-beam measurement, have got dotted absorption bands in the area between 1750 and 1350 cm^{-1} , because it is impossible to locate exactly the top of these bands between disturbing H_2O - absorption bands.

The first few Debije-Scherrer powder diffractograms were made at the Doerner Institute in Munich; the rest of the diffractograms were made in the authors' laboratory with an X-ray analytical instrument of Philips, consisting of a Philips X-ray generator, type PW 1011-00 nr. DY 700; a Cu-X-ray-diffraction tube and Philips Debije-Scherrer powder camera nr. PW 1026 with a rotation motor.

The film we used was Ilford Industrial G double coated.

Our technique was to glue a few grains of pigment with cedar oil on a glass-rod with a section of about 0,1 mm.(8)

For this quantity of less than $30\mu g.$, an exposure time of three hours was needed by 24 KV and 36 mA, which resulted in pictures that were satisfactory or good.

The identification of the unknown pigments came about in the following order:

The infraredspectra of many green copper-containing samples showed several pigments which could not be identified due to lack of reference spectra either in the authors' collection or in the literature.



A Debye-Scherrer measurement of the same samples was made and thanks to the existence of far more reference data in the inorganic field for this method than there is for infrared spectroscopy (9), most of the pigments could now be identified.

After this identification the authors tried to obtain for reference measurements, as many of these minerals as possible, but they succeeded only in two cases.

So for the identification of these unknown pigments via infrared spectroscopy two double-beam reference-spectra are available now and for the remaining "new" pigments some selected single-beam sample-spectra will be used.

In most cases a sample will nowadays be checked twice: once by infrared spectroscopy and once with a Debye-Scherrer powder diffractogram.

Results

Scheme 1 shows Debye-Scherrer powder diffractogram data of the well-known and "unknown" pigments either from the literature (9,7) or from measurements in the authors' laboratory.

The authors think to have recognized the following "unknown" green copper pigments:

- 1) Atacamite, a basic copperchloride.
- 2) Para-atacamite, a basic copperchloride.(1)
- 3) Calumetite, a basic copperchloride.
- 4) Antlerite, a basic copper sulfate.
- 5) Gerhardite, a basic copper nitrate.
- 6) Pseudo Malachite, a basic copper phosphate.
- 7) Chalconatronite, a copper-sodium carbonate. (2)

Scheme 2 shows the corresponding infrared spectra. However, several remarks have to be made:

- 1) Atacamite: A double-beam spectrum was made, because the reference mineral is available.
- 2+4) Para-atacamite and antlerite: This single-beam spectrum was given by ten samples, of which the Debye-Scherrer diffractogram showed nine times para-atacamite and once antlerite.



- 3) Calumetite: A single-beam spectrum was made, in which no more specific absorption bands could be recognized, either because of the disturbing H_2O absorption bands or absorption bands of white lead, being an admixture in both samples.
- 5) Gerhardite: Single-beam spectrum.
- 6) Pseudo-malachite: A double-beam spectrum was made, because the reference mineral was available.
- 7) Chalconatronite: Because this product was found only mixed with pseudo-malachite, only a few specific absorption bands could be extracted from single-beam sample-spectra of this mixture.
- 8) Unidentified green copper-containing pigment: A single-beam spectrum showed very clear absorption bands that are not present in any of the other spectra. By lack of more samples this pigment could not be identified with the help of the Debye-Scherrer diffractogram.

Scheme 3 gives a complete view of the green copper-containing samples that have been analysed in the authors' laboratory during the last few years. In case several samples of one object were giving the same result not all these samples are included in the scheme.



Discussion

- a) Because of the great variety of objects, it can hardly be accidental that thirty percent of the samples contains a pigment that does not belong to the well-known series.

Is it possible that also in other institutes this fact has been established but has not been made known?

- b) These "new" pigments were never mentioned in the old literature on the various techniques used in the arts. Was it because of a visual resemblance to malachite that people thought they were using malachite instead of a variety of minerals?

Pseudo-malachite, gerhardite and para-atacamite are, when identified by us, mostly mixed with a bit of malachite. So possibly these minerals are all quarried in conjunction with malachite.

- c) However, it can hardly be accidental that these "new" pigments are found so many times on illuminated manuscripts and also on wall-paintings, but only so rarely on canvas paintings.

- d) Another possibility is, that the pigments, originally used, were the well-known green copper pigments like malachite and others, but, that they chemically changed in due course under the influence of atmosphere and/or light.

- e) Was there no sample which contained copper resinate or did not we recognize it?



Bibliography

1. FRONDEL, C., "On para-atacamite and some related copper chlorides", Mineralogical Magazine XXIX (London, 1950) pp. 34-45.
2. GETTENS, R.J., FRONDEL, C., "Chalconatronite: an alteration product on some ancient Egyptian Bronzes". Studies in Conservation, 2 (1955) pp. 64-75.
3. GETTENS, R.J., "Minerals in Art and Archeology", Gems en Minerals no. 314, nov. 1963, pp. 16-19.
4. GETTENS, R.J., "The corrosion products of copper alloys and other non ferrous metal antiquities". Spoleto, october 1964.
- 5) van 't HUL-EHRNREICH, E.H., "Infrared Microspectroscopy for the analysis of old painting Materials". Studies in Conservation, 15 (1970) pp. 175-182.
6. KÜHN, H., "Grünspan und seine Verwendung in der Malerei", Farbe und Lack, 70 jahrg./no.9/1964.
7. KÜHN, H., "Verdigris and Copper Resinate", Studies in Conservation 15 (1970) pp. 12-36.
8. KÜHN, H., "A study of the pigments and the grounds used by Jan Vermeer", Report and Studies in the History of Art. National Gallery of Art 1968, pp. 155-202.
9. X-Ray powder diffraction file, published by A.S.T.M., Philadelphia.P.A.



1. Verdigris Neutral $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2. Verdigris Neutral $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ASTM 14 - 811	3. Verdigris Basic $2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4. Verdigris II Basic $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5. Malachite $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ASTM 10 - 339	6. Chrysocolla $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ASTM 11 - 322	7. Schweinfurtergrün $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$
$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$
I	I	I	I	I/I ₁	I/I ₁	I
6.23	6.94	17.32	8.42	7.41	8.30	9.58
6.07	6.22	12.27	6.70	5.99	5.72	6.37
5.90	5.91	11.94	5.83	5.06	4.43	4.55
5.79	5.80	9.31	4.85	4.70	2.92	3.97
5.40	5.41	8.50	4.08	3.69	2.49	3.45
4.31	3.60	8.19	3.88	3.03	1.64	3.50
4.11	3.54	7.83	3.56	2.99	1.49	3.67
3.62	2.30	4.48	3.45	2.86	1.33	2.67
3.55		4.11	3.31	2.82		2.49
3.45		3.80	3.10	2.78		2.40
3.30		3.42	2.83	2.52		2.25
3.05		3.21	2.73	2.48		2.13
3.01		3.06	2.64	2.46		2.06
2.98		2.40	2.48	2.43		1.90
2.70		2.32	2.21	2.35		1.78
2.65		2.16	2.11	2.32		1.70
2.55		2.03	2.06	2.29		1.62
2.40		1.71	1.86	2.25		1.56
2.34		1.52		2.19		1.54
2.30				2.16		1.45
2.23				2.13		1.36
2.10				2.08		1.36
2.04				2.05		1.24
				2.02		1.20
				1.99		
				1.97		
				1.95		
				1.94		
				1.91		
				1.90		
				1.86		
				1.83		
				1.76		
				1.70		
				1.69		
				1.68		
				1.64		
				1.62		

*Data from other sources than A.S.T.M.

**Data from the central laboratory.

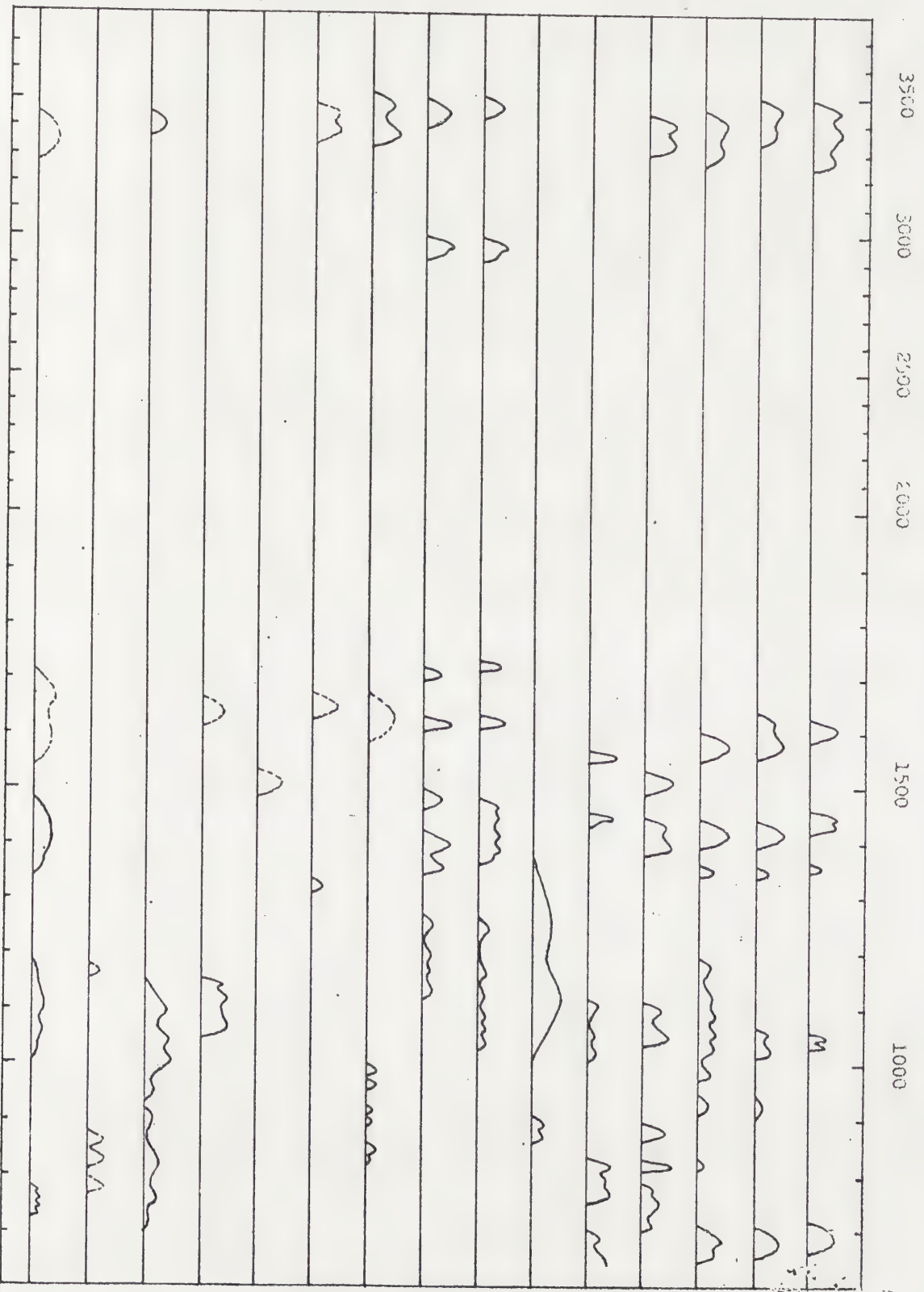


8. Atacamite $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ASTM 2 - 146	9. Para-Atacamite $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ASTM 19 - 389	10. Columetite A basic Cu-chloride ASTM 15 - 669	11. Antlerite $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ASTM 7 - 407	12. Gerhardtite $\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{OH})$ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ASTM 14 - 687	13. Pseudo-Malachite $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ ASTM 13 - 28	14. Chalcocite $\text{Cu}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ASTM 10 - 442
$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$
I/I_1	I/I_1	I/I_1	I/I_1	I/I_1	I/I_1	I/I_1
100	100	100	12	100	100	50
100	30	50	25	60	50	100
100	30	30	25	60	40	20
100	80	30	100	60	60	60
20	20	60	10	80	70	10
40	60	80	8	70	60	10
100	40	30	16	80	50	50
40	50	30	75	80	50	10
60	1.70	1.99	3.60	1.58	1.73	10
30	2.13	2.03	3.40			70
40	2.03		3.34			40
80	1.95		3.09			10
60	1.78		2.76			50
40	1.74		2.70			60
40	1.71		2.68			20
80	1.67		2.57			20
80	1.60		2.50			20
20	1.56		2.44			20
20	1.50		2.43			20
20	1.47		2.40			20
20	1.44		2.32			20
60	1.41		2.31			20
20	1.39		2.26			20
20	1.37		2.13			20
20	1.35		2.08			20
20	1.32		2.07			20
20	1.29		2.03			20
40	1.25		2.00			20
20	1.19		1.95			20
20	1.13		1.94			20
20	1.10		1.93			20
20	1.06		1.89			20
20	1.05		1.84			20
20	1.02		1.81			20
20	0.96		1.80			20
			1.76			20
			1.71			20
			1.69			20
			1.67			20
			1.63			20
			1.62			20
			1.60			20
			1.58			20
			1.57			20
			1.56			20
			1.55			20
			1.54			20
			1.53			20
			1.52			20
			1.51			20
			1.50			20
			1.49			20
			1.48			20
			1.47			20
			1.46			20
			1.45			20
			1.44			20
			1.43			20
			1.42			20
			1.41			20
			1.40			20
			1.39			20
			1.38			20
			1.37			20
			1.36			20
			1.35			20
			1.34			20
			1.33			20
			1.32			20
			1.31			20
			1.30			20
			1.29			20
			1.28			20
			1.27			20
			1.26			20
			1.25			20
			1.24			20
			1.23			20
			1.22			20
			1.21			20
			1.20			20
			1.19			20
			1.18			20
			1.17			20
			1.16			20
			1.15			20
			1.14			20
			1.13			20
			1.12			20
			1.11			20
			1.10			20
			1.09			20
			1.08			20
			1.07			20
			1.06			20
			1.05			20
			1.04			20
			1.03			20
			1.02			20
			1.01			20
			1.00			20
			0.99			20
			0.98			20
			0.97			20
			0.96			20
			0.95			20
			0.94			20
			0.93			20
			0.92			20
			0.91			20
			0.90			20
			0.89			20
			0.88			20
			0.87			20
			0.86			20
			0.85			20
			0.84			20
			0.83			20
			0.82			20
			0.81			20
			0.80			20
			0.79			20
			0.78			20
			0.77			20
			0.76			20
			0.75			20
			0.74			20
			0.73			20
			0.72			20
			0.71			20
			0.70			20
			0.69			20
			0.68			20
			0.67			20
			0.66			20
			0.65			20
			0.64			20
			0.63			20
			0.62			20
			0.61			20
			0.60			20
			0.59			20
			0.58			20
			0.57			20
			0.56			20
			0.55			20
			0.54			20
			0.53			20
			0.52			20
			0.51			20
			0.50			20
			0.49			20
			0.48			20
			0.47			20
			0.46			20
			0.45			20
			0.44			20
			0.43			20
			0.42			20
			0.41			20
			0.40			20
			0.39			20
			0.38			20
			0.37			20
			0.36			20
			0.35			20
			0.34			20
			0.33			20
			0.32			20
			0.31			20
			0.30			20
			0.29			20
			0.28			20
			0.27			20
			0.26			20
			0.25			20
			0.24			20
			0.23			20
			0.22			20
			0.21			20
			0.20			20
			0.19			20
			0.18			20
			0.17			20
			0.16			20
			0.15			20
			0.14			20
			0.13			20
			0.12			20
			0.11			20
			0.10			20
			0.09			20
			0.08			20
			0.07			20
			0.06			20
			0.05			20
			0.04			20
			0.03			20
			0.02			20
			0.01			20
			0.00			20



Verdigris, neutral
 Verdigris, basic (a)
 Verdigris, basic (b)
 Malachite
 Schweinfurter green
 Chrysocolla
 Copper resinate (c)
 Copper resinate (d)
 Atacamite
 Para-atacamite and/or
 Antlerite
 Calumetite
 Gerhardtite
 Pseudo-malachite
 Chalcocitronite
 Copper-green,
 unidentified

8
 7
 6
 5
 3
 2+4
 1



a. $2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 b. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$







The International Council of
Museums
Committee for Conservation

1 1/2
Conseil International des Musées
Comité pour la Conservation

Madrid: October 2-8, 1972

Josef Riederer, Doerner - Institute, München.

PIGMENT ANALYSIS WITH MINERALOGICAL METHODS

The scientific examination of pigments which occur on paintings, archeological or ethnological findings today has no more only the aim merely to identify them, but to characterize them by all their properties, in order to obtain conclusions about their origin or the process of manufacture. Such observations give evidence about the technical possibilities of a certain time or of the trade between different countries in former times.

Many pigments occur as minerals in nature and most of the synthetic pigments are crystallised substances, which likewise can be examined with mineralogical methods. When in 1967 at the Doerner - Institute a mineralogical laboratory was established, it was intended to apply the analytical methods of mineralogy for the detailed characterization of pigments. The extent of this research is outlined by the definition of mineralogy as the science of composition, occurrence, conditions of formation, form and properties of minerals. These five points are considered, when at the Doerner - Institute pigments are examined.

1. The composition.

The methods of chemical analysis, which are applied in mineralogy and geochemistry are not very different from those which are used for the analysis of pigments. Emission - spectrography, flame - photometry, atomic-absorption - spectrography, X-ray fluorescence and neutron activation are here too the most frequent methods. Like for the analysis of pigments, there is in mineralogy the problem, that sometimes only a small quantity of substance is available. For the examination of small crystals in another matrix or of the distribution of elements in zoned crystals, two methods have been developed, which recently were also used for pigment analysis, that is the laser equipment for emission - spectrography and the electron-microprobe analysis. The laser



technique, for which in 1963 instruments were presented in several countries (Ref. 1-10), proved to be, already in the first years, a very effective method of mineral analysis (Ref. 11-14) by which problems could be solved, which were quite similar to those, found by Petkov, Savor and Petkova (Ref. 16), Young (Ref. 15 & 17), or Petrakiev, Samov and Dimitrov (Ref. 18) during the last years, when examining works of art. The spot, which is hit by the laser beam and which is analysed, has a diameter of about 10-200 . This is small enough to analyse the different layers of painting, when a cross section is available.

A much more detailed examination of minerals is available with the aid of the electron-microprobe analysis, which permits a quantitative analysis of a spot of $1/\mu^2$ for the main elements and which provides by the X-ray image a survey of the composition of 400 x 400 "area. In 1967 I pointed to the possibility (Ref. 19) to analyse separate grains of pigments, which is of interest for the study of paintings of the 20th century, when a great number of pigments were sometimes almost unmindfully mixed together, so that in one or two cross sections the painter's palette is completely represented. For paintings which are built up by several layers, the electron image provides a general survey, which elements are present in the different layers.

The chance of the microprobe technique is the identification of components of pigments which are mixtures of a great number of minerals, like all the earth pigments. Cross sections or thin sections of paintings show that ochres always consist of more than ten minerals (quartz, silicates, clay minerals, carbonates, hydrates, accessory ore and heavy minerals), which have to be identified in order to obtain a reasonable system for this group of pigments, which comprises so many species of different composition and origin.

For those special problems, for the examination of minute particles, the laser technique and the electron-microprobe analysis, as in mineralogy also for the examination of works of art, essential results are to be expected. For a mere identification of pigments, the conventional methods are more useful and less destructive for both techniques demand the preparation of samples, usually cross sections.



2. Origin and condition of formation.

Minerals differ among themselves in composition and properties, when they are formed under different conditions. A great number of geochemical work was done about the derivation of the conditions of formation, by trace elements or isotope ratios.

For pigment analysis those are results of interest, which were obtained by the examination of the trace elements of gypsum, by which the composition of the seawater can be deduced, in which the gypsum was formed (Ref. 21). This would be a way to distinguish the gypsum used for the grounds of paintings.

Isotope ratios, as well as the trace elements, were determined to get information about differences in minerals of different origin. For the examination of pigments (Ref. 22) the S^{32}/S^{34} ratio was used for the characterization of lapislazuli and it was found that samples from Afghanistan were quite different from those of Chile or the artificially produced ultramarine. Also C^{13}/C^{12} ratios and O^{16}/O^{18} ratios proved to be useful for the characterization of pigments. The Pb^{206}/Pb^{204} ratios showed differences in lead white from different origin.

As well as for mineral pigments, for artificial pigments mineralogical considerations can lead to the explanation of analytical results.

The quantitative analysis of trace elements in white lead from European paintings from the periods before the 19th century by neutron activation analysis and emission-spectrography has shown (Ref. 23-26) that lead white from Dutch paintings contains less copper and manganese and more silver and antimony than that from Italian paintings. This difference could be explained by the entirely different kind of formation of the lead ores, from which lead white was produced in the different countries. Italian lead white was produced from lead from the great deposits of the Alps in Carinthia, where the lead sulfide galena occurs with a marine sediment together with limestone, and by that contains higher amounts of copper and manganese, whose deposition is favoured by the same conditions which determine the sedimentation of lead-sulfide. For the Dutch white lead galena deposits in Central Germany, in the Harz mountains, are considered to be the source of



lead for pigment production. There the galena deposits were formed under magmatic conditions from hydrothermal solutions under elevated pressure and temperature. Intergrown with galena occur ores of silver, antimony together with those of zinc, bismuth and uranium. By that geochemical relationship in magmatic deposits galena and the lead melted from it has higher amounts of these elements.

It would be a meritorious study to investigate the trace elements from minerals used as pigments which were formed under different conditions and to try to detect these differences by the analysis of pigments used on works of art.

3. Optical properties.

Contrary to chemical methods of analysis, which are almost the same in mineralogy and pigment research, microscopic methods of investigation are not fully exhausted for the characterization of pigments.

For the investigation of pigment samples from works of art, the pigment powder, cross-sections or thin sections can be prepared.

The pigment sample, taken from any work of art, shows, when the medium is dissolved, already at a low magnification, if there is only one pigment, if it is a mixture of different pigments or if it is a pigment which consists of different components. Further it is possible to decide whether it is a natural pigment which shows great fragments with sharp edges or a synthetic pigment, which is usually extremely fine grained. But already at a higher magnification it would be possible to see as well in samples from ground natural pigments or in precipitated, synthetic pigments characteristics which could essentially contribute to a detailed characterization.

None of the natural pigments occur in nature in such great, homogeneous aggregates, that it could have been mined or prepared without impurities. On the contrary for cinnabar, lapislazuli, azurite or malachite which were obtained by mining, are closely intergrown with other minerals, so that complicated processes for refining had to be performed until a pigment was ready for the high demands on quality necessary for paintings. These impurities are a guide to ore deposits, for each deposit is characterized by the paragenesis of a great number of different minerals.



Also synthetic pigments may show under higher magnifications characteristics which are due not only to their crystallographic form but also to the process of formation.

From the picroscopic techniques first of all the application of phase contrast and for special problems fluorescence techniques are best for the study of pigments with a polarising microscope.

Phase-contrast techniques have proven (Ref. 27-49) to be for mineralogical examinations a very helpful method for the examination of crystalline and vitreous substances, for fine grained mixtures of minerals can be separated optically and investigated on their own, when they can no longer be distinguished with the usual way of observation.

In mineralogy it is the examination of clay minerals and soils, where there is the greatest experience and the most comprehensive literature on the study of minerals with phase-contrast-optics. The results can be directly applied to the study of ochres and an identification of the different minerals earth pigments is granted also in those small samples which can be taken from works of art.

Fluorescence microscopy is done in mineralogy especially on these materials which are of interest for pigment research, for instance for the examination of carbonates and gypsum. The fluorescence of chalc depends on its origin, either from the geological environment where it crystallized or from the way of production by animals, egg-shells or marine shells. A lot of special problems in the field of pigment technology could be solved, with the aid of fluorescence microscopy, like the nature of lithopones, where in some species the bariumsulfate is mantled by thin layers of zinc-sulfide, which is decisive for its technological properties (Ref. 55 & 56).

From the various methods of optical analysis with the microscope the determination of the refractive index provides a very simple possibility to characterize pigments. The refractive index, which can be measured on a single grain by comparison with immersion liquids, depends upon its composition. For smalt, where the content of cobalt may vary from 1 - 40%, the refraction index varies from 1.49 - 1.53 with increasing cobalt. These values permit not only an estimation of the cobalt content but also a conclusion on the price of the pigment, which depended on the



intensity of the blue and by that from the concentration of cobalt (Ref. 50-54).

For the identification of pigments and impurities of pigments the use of polarized light is almost indispensable. Using the analyser optical isotropic pigments and vitreous pigments (smalt) remain dark, while anisotropic pigments show interference colours and appear four times light and dark if the table of the microscope is revolved 360°. Without the analyser the pigments show their specific colours which may change when the table is revolved, if they have a pleochroism, which is intense for azurite, malachite, verdigris and a lot of other intensely coloured pigments. The pleochroism is an essential diagnostic feature of a pigment and its differences are characteristic for its origin (Ref. 57-61).

For examinations with polarised light the different grain size of the pigment particles is an obstacle, for all determinations with this method are based on the constant thickness of 0,03 mm of the grains. This difficulty can be matched by the preparations of thin sections of cross sections, which is already done at some institutes. The process of preparing a thin section demands some more work, but if their surface is polished a precise identification of transparent components in transmissent-light and of opaque minerals under reflected light is possible and moreover these preparations are ready for isolation of definite grains for the determination of the refractive index or microchemical tests and they are ready for the analysis with the microprobe technique, where a polished surface is required (Ref. 62-69).

This sections of paint layers containing earth pigment make it obvious that they are very heterogeneous mixtures of various minerals. Ochres, which are weathering products of almost all kinds of stone, include always relics of the original rock. During the process of weathering soluble components of the stone are transported, while insoluble materials are accumulated together with the weathering products.

These residues are characteristic for the original rock so that it is possible to deduce the components of an ochre the original rock and by that its origin.



It is the same with green earths, which can be well distinguished, for the three types were frequently used, coming from Bohemia, Verona and Cyprus and were formed by the decomposition of different rocks and different climatic conditions, which is marked in their minerals.

Furthermore, thin sections and cross sections can be used as preparations for chemical analysis by means of the electron-microbeam analysis or the laser equipment.

Finally, polished thin sections permit a study of the non-opaque minerals using reflected light. Ore minerals and their weathering products which can be identified by this technique, are characteristic for the deposits of earth pigments or other mineral pigments, like lapis lazuli, which is always accompanied by traces of pyrite if it comes from deposits in Central Asia.

In the paint industry the examination of black carbon pigments has become a routine technique, for reflected light permits to distinguish not only soot, graphite or carbon black but also different kinds of these pigments.

Examinations with the electron microscope are applied to a great extent in mineralogy as well as in the pigment industry. For the research on pigments, taken from works of art, there are not yet convincing examples which could provide better possibilities for identification or characterization of pigments than other optical methods (Ref. 70-71).

4. The structural properties.

During the last years in mineralogy the greatest progress was obtained in the field of crystallography, the very branch of mineralogy which studies the structure of crystallised substances. Since Laue in 1912 detected on sphalerite that X-rays are bent on the crystal lattice and that from the pattern on an exposed film the crystallographic structure can be determined, almost any crystallised substance has been studied and its crystallographical data collected in the ASTM data file. During the last 50 years the methods of structure analysis have been refined and with computer techniques today it is possible without any difficulty to determine not only lattice constants but also the precise arrangements of



atoms even in complicated structures. By that it is obvious that the crystallographical properties are characteristic for any crystallised substance and can be used for their identification, but that there are always minute differences in the length of the crystallographical axis and the angles between them, due to variations in the chemical composition. These differences of the lattice constants are measurable and provide an important possibility for a detailed subdivision of minerals or pigments of the same kind.

X-ray diffraction and infrared absorption analysis, which are used at many institutes, where research on works of art is done, would provide sufficient results on structural properties of pigments, but usually these methods are still restricted to a mere identification of unknown substances, comparing their patterns with those of test samples or the values of data files. It would be only one more step to measure all interferences or absorption to deduce from their precise position valuable data in the structure of homogeneous pigments or the compounds of mixtures. The structural fingerprints give as important evidence as trace elements do in chemical analysis on their origin or the way of manufacture.

The members of the great group of iron oxide pigments can not be characterised good enough by chemical analysis or x-ray diffraction methods. For these pigments infrared-absorption analysis permits a detailed differentiation of the different yellow, red and brown natural and synthetic products (Ref. 72-86).

The position of the OH-absorption bands between 2.69μ and 2.95μ indicates the presence of certain clay minerals. If there are absorptions at 2.69μ and 2.76μ an ochre contains Kaolinite or nacrite, which may also be distinguished, because for nacrite the absorption at 2.69μ , for Kaolinite the band at 2.76μ is stronger. If there is no absorption near 2.69μ , there is no Kaolinite or nacrite, but there may be illite or montmorillonite, which may be distinguished by the position of absorption between 2.85μ - 2.95μ .

The absorption in the region of $3.12 - 3.20 \mu$ is due to OH-groups of hydrated iron oxides and are present only in yellow, not in red ochres.

From 8.70μ to 10.00μ there are Si-O-absorptions which can be used for the determination of clay minerals as well as the Al-O-H absorptions from 10.7μ to 11.15μ .



If carbonates are present, there is a strong absorption at 11.45μ . Quartz is present if there are three absorptions between 12.5 and 13.24μ . At 14.1μ a strong absorption occurs if carbonates are present, which can be determined with the absorption at 11.45μ . Sulfates are indicated by a strong absorption at 15μ .

Infrared absorption spectrography provides thus a possibility to identify the compounds of complicated mixtures of minerals much better than x-ray diffraction, for each compound is marked by the definite position of only a few absorptions. For ochres, from the clay minerals the way of formation and by these the origin of ochres can be found out with this method.

Besides the detailed determination of earth pigments in mineralogy, infrared absorption spectrography is used for the study of carbonate minerals. There are two groups of carbonates, crystallising in different systems, that are hexagonal carbonates (Calcite, dolomite, magnesite) and orthorhombic carbonates (aragonite, cerussite). They can be distinguished by absorptions at $9.23 - 9.52 \mu$ which only appears if orthorhombic carbonates are present. The absorptions of different carbonates at $11.45 - 14.10 \mu$ have such definite positions, that it is not only possible to determine which carbonate is present, but also to estimate the quantitative proportions of a mixture of carbonates by the area of their absorption zones. For the pigment chalc, which comprises a great series of carbonates of very different origin, this method seems to be useful.

By infrared-absorption-spectrography of pigments on Egyptian terracottas a calcium magnesium carbonate $\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{MgCO}_3$, which occurs in nature as the rare mineral huntite, was found. It was determined on several small terracotta bowls from 1600 BC, which were excavated in Nubia and on a canopic jar from the New Kingdom, so that it can be assumed that this pigment was not used exceptionally, but that it was not yet recognized because of its similar properties to chalc or dolomite.

Green copper pigments are difficult to be determined by chemical analysis and certainly sometimes malachite or chrysocolla were thought to have been found, if a sure identification was not possible. The routine examination of a great number of green pigments from antique objects, first of all from Egyptian painted wood and wall paintings of Central Asia showed that most of the



green is basic copper chloride, which occurs in nature as the mineral paratacamite. It looks like it is not an alteration product as on bronzes, but a definite pigment, which either was mined, for it was found first of all in desert surroundings, where it only occurs as a weathering product of coppers or which was produced artificially like verdigris, not using vinegar but any other solution containing chlorides, which may be possible, for this pigment was also found on wall-paintings from the Middle Ages in Germany.

Those identifications of mineral pigments usually are possible with x-ray diffraction techniques too, although with the latter method the separation of interferences from a mixture of two substances is difficult and from three almost impossible.

Crystallographic methods are well known in pigment analysis as a possibility of distinguishing pigments of the same chemical composition, but crystallising in different crystallographical systems, like the carbonates of calcium calcite and aragonite, the titanium dioxides anatase, rutile and brookite or of distinguishing pigments of similar composition like gypsum, semi-hydrate and anhydrite or the same basic and neutral compounds.

For these determinations the Debye-Scherrer technique is usually employed and one contents oneself with the mere identification by comparison with test samples or the values of the ASTM data file (Ref. 87-99).

It would not be more expensive to apply instead of the Debye-Scherrer technique, the Straumanis technique for which two perforations are punched into the film to take up the blinds of the chamber. Because of the construction of the chamber the distance of the perforation is 90 mm for the small chamber and 180 mm for the large chamber, so that the diameters of the circular interferences, measured in millimeters, correspond to degrees and can be transformed without any calculation into the d values of the equation of Bragg. But in practice the distance of the perforations varies considerably because of inaccurate diameters of the chamber or the variation of the film's length with varying temperature. By that a precise calculation of lattice constants only is possible, if this deviation is known and each 2θ value measured is multiplied with a factor for correction. With these corrected



values, obtained by the Straumanis technique the lattice constant can be calculated. The lattice constants, which may vary, depending on the chemical composition and the conditions of formation are essential data for a subdivision and characterization of chemical homogenous pigments.

For Naples Yellow from the middle of the 18th century there exist a great number of prescriptions for manufacture, proposing different portions of lead and antimony or the oxides of these elements, which have to be melted. Already the earliest prescriptions propose lead/antimony rates from 5 : 1 to 0,5 : 1. These differences in the composition, that is the insertion of more or less lead with its greater ion radius than that of antimony into the crystal lattice of the lead antimonate Naples yellow or bindheimite, which is its name as a mineral, causes measurable variations of the elementary cell of its cubic lattice. That means that a determination of the lattice constant permits the deduction of the lead/antimony rate, that is the composition of Naples yellow.

It is necessary when the determination of lattice constants is discussed, to point out the other techniques for precise measurements of crystallographic data which exist besides the Debye-Scherrer and Straumanis techniques.

The Seemann-Bohlin method, which can be performed with a simple supplementary equipment to the Debye-Scherrer chamber, needs a very short time to expose the substance to x-rays and the interference lines are very sharp, but it is necessary to use a plain preparation of the sample and by that much more substance than for the Debye-Scherrer technique. It is a useful technique if in a laboratory series of pigments are prepared and different conditions and with varying compositions in order to determine all their crystallographical data.

The Guinier technique provides another possibility of obtaining precise determinations of crystallographical data, so here a Seemann-Bohlin chamber is combined with a concave crystal-monochrometer, so that the interference lines at low angles can also be measured, which in the Seemann-Bohlin technique are lost because of the construction of the chamber as well as the interference lines at high angles, which with the Debye-Scherrer technique are no more sharp.



Furthermore for crystallographic research, Weissenberg, Buerger or Kratky techniques have been developed, which are necessary for precision measurements of crystallographical data. For the study of pigments taken from works of art these methods are too complicated, but they are useful to determine the crystallographical data on pigments which were prepared following old prescriptions in order to find out the variation of crystallographical properties which after that can be determined on pigments from paintings, to know by that the composition and conditions of production.

X ray diffraction analysis of pigments directly on the painting without taking a sample is possible with an irradiation equipment produced by Siemens & Halske. A certain area of the painting is irradiated with x rays and a film is exposed similar to the Debye-Scherrer technique.

5. Summary.

Mineralogy in the beginning was defined as the science which investigates the composition, occurrence, conditions of formation, form and properties of minerals. In museum laboratories exactly the same points are investigated with pigments: pigments, especially those used in historic times prepared from a mineral and almost all the others are crystallised substances where optical and structural properties can be determined with the aim of a precise identification and above that, a characterization by minute variations of properties which might give a hint as to their origin.



References:

1. Brech, F. & Marling, J.B.: Laser excited spectrochemical analysis. XI. Coll.Spectr.Intern. Beograd 1963, P. 4.
2. Debras - Guédon, J. & Liodec, N.: Sur une extension des possibilités de l'analyse spectrale dans le domaine de l'analyse ponctuelle par utilisation d'un laser. Bull. Soc.Franc.Céram. 61, p. 61, 1963.
3. Felske, A. & Laqua, K.: Laser - Anordnungen als Energiequelle zur Materialverdampfung für Spektralanalyse. XI Coll.Spectr. Intern. Beograd, 1963, B. 23.
4. Hagenah, W.D., Laqua, K. & Emde, H.: Emissionsspektralanalysen mit Materialverdampfung durch Laser - Anordnungen. XI Coll.Spectr. Intern. Beograd, 1963, B 24.
5. Maxwell, J.A.: The laser as a source in emission spectroscopy. Chem. in Canada, 15, p. 10, 1963.
6. Hagenah, W.D. & Klocke, H.: Materialverdampfung für die Emissionspektralanalyse durch Laser - Anordnungen. XI Coll.Spectr. Intern. Beograd, 1963, B.25.
7. Rosan, R.C., Healy, M.K. & McNary, W.F.: Spectroscopic ultra-microanalysis with a laser. Science, 142, p.236, 1963.
8. Berndt, M., Grassme, W., Koch, E.O. & Meinel, W.: Laser - Geräte und Laser - Resonatoren aus Jena. Jenaer Rundschau, 3, 1964.
9. Berndt, M., Krause, H., Moenke-Blankenburg, L. & Moenke, H.: Mikro - Emissionsspektralanalyse mit Festkörper LASER. Jenaer Rundschau, Sonderheft 1964.
10. Moenke, H. & Moenke-Blankenburg, L.: Laser microspectral analysis. Jena Rev. 11, pp 166 - 171, 1961.
11. Maxwell, J.A.: The laser as a tool in mineral identification. Canad. Mineralogist. 7, p. 727, 1963.
12. Blankenburg, H.J., Moenke, H., Moenke-Blankenburg, L. & Wehrberger, K.: Einsatz von Laser - Mikrospektralanalyse und UR - 10 - Mikroeinrichtung bei der Bestimmung kristalliner Einschlüsse in Bergkristallen. Kristall und Technik. 1, p. 365, 1960.
13. Snetsinger, K.G. & Keil, K.: Microspectrochemical analysis of minerals with the laser microprobe. Amer. Min. 52, pp. 1842 - 1854, 1967.



14. Panzer, S.: Mikroskop und Laser.
Zeiss - Information. 15, pp. 50-54, 1967.
15. Brech, F. & Young, W.J.: The laser microprobe and its application to the analysis of works of art.
Boston Seminar, 1965, pp. 230-237.
16. Petkov, A.P., Savov, A. & Petkova, L.G.: Local laser spectral analysis of multilaminar murals.
Museums and Monuments of Culture, 9, pp. 25-28, 1969.
17. Young, W.J.: Application of the laser and electron-microbeam probe in analysis. IIC - AG, 1969, pp. 21 - 24.
18. Petrakiew, A., Samow, A. & Dimitrow, G.: Die Anwendung des Jena-Laser - Mikrospektralanalysators LMA 1 für die Identifizierung von Pigmenten in mehrschichtigen Gemälden alter Wandmalereien.
Janaer - Rundschau 1971, 4, pp. 249 - 252.
19. Riederer, J.: Die Untersuchung von Kunstwerken mit mineralogischen Methoden. Atti della XLIX Riunione della S.I.P.S., pp. 1133 - 1140, Siena 1967.
20. Agrell, S.O. & Long, J.V.P.: The application of the scanning X-ray microanalyser to mineralogy. In Engström, Cosslett and Pattee: X ray microscopy and X-ray microanalysis. Amsterdam, London, New York, Princeton 1960
21. Husler, J.W. & Cruft, E.F.: Atomic absorption determination of trace elements in calcium sulfate minerals using an organic enrichment technique.
Anal. Chem. 41, pp. 1688 - 1690, 1969.
22. Keisch, B.: On the use of isotope mass spectrometry in the identification of artist's pigments.
23. Kühn, H.: Trace elements in white lead and their determination by emission spectrum and neutron activation analysis. Studies in Conserv. 11, pp. 163 - 169, 1966.
24. Lux, F. & Braunstein, L.: Aktivierungsanalytische Gemälduntersuchungen. Bestimmung des Spurengehalts in Bleiweis von Gemälden der Alten Pinakothek.
Zeitschr. Anal. Chem. 221, pp. 235 - 254, 1960.
25. Kühn, H.: Bleiweis und seine Verwendung in der Malerei.
Farbe und Lack, 73, pp. 99-105, pp. 209-213, 1967.



26. Gettens, R.J., Kühn, H. & Chase, T.: Identification of the materials of paintings. III. Lead white. Studies in Conserv. 12, pp. 125 - 139, 1967.
27. Krause, W. & Lanitz, W.: Beitrag zur quantitativen Mineralanalyse von Pulverpräparaten mit dem Mikroskop. Silikattechnik, 17, pp. 50 - 52? 1966.
28. Correns, C.W. & Piller, H.: Mikroskopie der feinkörnigen Silikatmineralien. Handb.Mikr.Techn. Vol.IV, Frankfr.
29. Radczewski, O.E.: Die Unterscheidung von Mineralien durch optische Anfärbung im Grenzdunkelfeld. Ber.Deut.Keram.Ges. 38, pp. 381 - 398, 1961.
30. El Hinnawi, E.E.: Methods in chemical and mineralogical microscopy. New York, 1966.
31. Smithson, F.: Phase contrast microscopy for mineralogy. Nature, 159, p. 621, 1946.
32. Smithson, F.: The application of phase contrast microscopy to mineralogy and petrology. Mag.J.Min.Soc. 28, pp. 384 - 391, 1948.
33. Crossmon, B.: Dispersion staining with phase contrast microscopic accessoires: The microscopic identification of quartz. Science, 1949, p. 110.
34. Crossmon, B.: Determination of free silica by dispersion staining microscopical methods. Ind.Hyg.Quart., p. 118, 1951.
35. Piller, H.: Über die Anwendungsmöglichkeiten der Phasenkontrastmikroskopie für mineralogische Untersuchungen. Phys. Verh. 1951, p. 157.
36. Piller, H.: Die Phasenkontrastmikroskopie als Hilfsmittel zur Bestimmung feinkörniger, speziell dünner, transparenter Minerale. Heidelb.Beitr.Min.Petr. 3, pp.307-334, 1952.
37. Correns, C.W.: Microscopic studies on the minerals in clay. Min. Bull. 2, p. 128, 1954.
38. Correns, C.W. & Piller, H.: Mikroskopie feinkörniger Silikatmineralien. In Freud: Handb. der Mikroskopie, Vol. IV, 1955.
39. Lanitz, W.: Bestimmung der Hydratstufen des Calciumsulfats durch optische Anfärbung im Phasenkontrastmikroskop. Silikattechnik, 16, S. 365 - 366, 1965.



40. Piller, H.: Des nouvelles méthodes pour l'examen de petites particules minérales au moyen de la microscopie de contraste de phase. Congr. Géol. Intern. Alger 1952, Extra. Fasc. XV, pp. 545 - 552, 1954.
41. Schmidt, K.G.: Phasenkontrastmikroskopie in der Staubtechnik. Staub, 15, pp. 436 - 465, 1955.
42. Schmidt, K.G. & Heidermanns, G.: Zur Technik der Staubmikroskopie im Phasenkontrast und Grenzdunkelfeld. Staub, 18, pp. 236 - 246, 1958.
43. Thaer, A.: Lichtmikroskopische Mineralbestimmung in Feinstäuben. Fortschr. Min. 33, pp. 146 - 147, 1955.
44. Kalk, E.: Die Mineralbestimmung in Tonfraktionen des Bodens mit Hilfe der Phasenkontrast und Grenzdunkelmikroskopie. Landw. Forsch. 12, pp. 3 - 12, 1959.
45. Kalk, E.: Die Verwendung des Polarisationsmikroskops, bei Phasenkontrast und allseitig gerader Dunkelfeldbeobachtung in der Bodenmineralogie. Zeiss Mitt. 1, pp. 354 - 363, 1959.
46. Heidermanns, G.: Zur Technik der Pulvermikroskopie mit dem Phasenkontrastmikroskop. Staub, 19, pp. 104 - 105, 1959.
47. Waldner, W.F.: Die Genauigkeit von Mineralbestimmungen mit dem Phasenkontrastmikroskop. Bergbauwissenschaft, 8, pp. 79, 1961.
48. Krause, W.: Die Anwendung des Phasenkontrastverfahrens bei der Untersuchung von Mineralien. Jen. Rundsch. 10, H. 3, p. 185, 1965.
49. Cajkova, M. & Halahyjoval, G.: Die Phasenkontrastmethode und die Ergebnisse ihrer Anwendung bei der Untersuchung der Gesteine und Mineraline. Acta. Geol. et Geogr. Univ. Cermen, Bratislava.
50. Riederer, J.: Die Smalte. Deutsche Farbenzeitschrift, H. 9, 1969, p. 386.
51. Cargille, J.J.: Immersion oil and the microscope. N.Y. Min. Soc. 9, pp. 30 - 36, 1964.
52. Bertoldi, G.: Phasenkontrast in der Mineralogie als Hilfsmittel bei der Brechzahlbestimmung mittels Immersionsmethode. N.Jb. Min. 92, p.10, 1959.



53. Correns, C.W.: Bestimmung der Brechungsexponenten in Gemengen feinkörniger Minerale und von Kolloiden. Fortschr. Min. Krist. Petr. 14, pp. 26 - 27, 1930.
54. Osterberg, H. & Carlan, A.J.: Brechungsindexbestimmung durch Immersionsmethoden und Phasenkontrastmikroskopie. Trans.Amer.Microsc.Soc. 77, pp. 340 - 353, 1958.
55. Haitinger, M.: Die Fluoreszenzanalyse in der Microchemie. Wien, 1937.
56. Pflug, H.D.: Fluoreszenzmessungen an Gesteinen und Fossilien. Leitz Mitt. 3, pp. 183 - 188, 1966.
57. Hartshorne, N.H. & Stuart, A.: Crystals and the Polarizing Microscope. New York, 1950.
58. Kerr, P.F.: Optical Mineralogy. New York, 1959.
59. Larsen, E.S. & Bermann, H.: Microscopic determination of non-opaque minerals. U.S. Geol.Surv.Bull. 848, 1934.
60. Casta, L. & Faieb, M.: Méthode pour l'observation en section mince des minéraux lourds au microscope polarisant. C.R.Somm.Soc.Géol.France, 2, pp. 51 - 52, 1968.
61. Wagner, H.: Mikrographie der Buntfarben. Berlin, 1934.
62. Butler, M.H.: Polarized light microscopy in the conservation of painting. State Microscop. Soc. of Ill. 1970, pp. 1 - 17.
63. Gettens, R.J.: The cross-sectioning of paint film. Techn. Stud. in the Field of Fine Arts. 5, p. 18, 1936.
64. Straub, R.E. & Rees Jones, S.: Mikroskopische Querschnitte von Gemälden. Maltechnik, 4, p. 119, 1955.
65. Plesters, J.: The preparation and study of paint cross sections. Museums Journ. 54, N.4., 1954.
66. Plesters, J.: Cross-sections and chemical analysis of paint samples. Studies in Conserv. 2, pp.134-155, 1956.
67. Butler, M.H.: Portrait of a lady by Frans Hals. Museum Studies 5, pp. 6 - 21, 1970.
68. Butler, M.H.: Das Bildnis einer jungen Frau von Frans Hals. Restauro, 2, 1972.
69. Brochwicz, Z. & Domaslawski, W.: Making cross-sections from plasters and paint layers, consolidated with an epoxy resin. Ochrona Zabytkow, 20, pp.44-46, 1967.



70. Butenuth, E.: Elektronenbeugungs - und elektronenmikroskopische Untersuchungen an natürlichen und synthetischen Eisen (III) - oxyden verschiedener Herkunft. Arch.Eisenh, 39, pp. 217 - 221, 1968.
71. Beutelspacher, H. & van der Marel, H.W.: Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixtures, a picture atlas. New York, 1968.
72. Riederer, J.: Infrarotspektrographische Untersuchung der gelben und roten Eisenoxidpigmente. Deutsche Farbenzeitschrift, H.12, 1969, pp. 569 - 577.
73. Fleming, S.J., Jucker, H. & Riederer, J.: Etruscan wall-paintings on terracotta: A study in authenticity. Archeometry 13, pp. 143 - 167, 1971.
74. Riederer, J.: Huntit, a recently discovered new pigment on Egyptian terracottas. Studies in Conservation, in print.
75. Aleyanin, C., Morel, P. & Le Bouffant, L.: Sur les spectres infrarouges des mineraux naturels. Soc. Franc. Ceram. Bull. 71, pp. 3 - 38, 1966.
76. Moenke, H.: Entwicklung, Stand und Möglichkeiten der Ultrarot-spektralphotometrie von Mineralien. Fortschr. Min. 40, pp. 76 - 123, 1963.
77. Clark, S.P.: Absorption spectra of silicates in the visible and near infrared. Amer.Min. 42, p. 732, 1957.
78. Rawdon, M.K.: Modified solid technique for infrared analysis of silicate minerals. J. Chem. U.A.R. 7, pp. 103 - 111, 1964.
79. Hunt, J.P.: Infrared spectra of clay minerals. Amer.Petr.Inst. Proj. 49, pp. 105 - 211, 1950.
80. Lyon, R.J.P. & Tuddenham, W.M.: Infrared determination of the kaolin group minerals. Nature, 185, pp. 835 - 836, 1960.
81. Oinuma, K. & Hayashi, H.: Infrared study of mixed-layer clay minerals. Amer.Min. 50, pp. 1213 - 1227, 1965.
82. Freund, F.: Infrarotspektren von Kaolinit, Metakaolinit, and Al-Si-Spinell. Ber.Deut.Keram.Ges. 44, pp. 392 - 397, 1967.



83. van der Marel, H.W. & Krohmer, W.: OH - stretching vibrations in kaolinite and related minerals. Beitr.Min.Petr. 22, pp. 73 - 82, 1969.
84. Huang, K. & Kerr, P.F.: Infrared study of carbonate minerals. Amer. Min. 45, pp. 311 - 324, 1960.
85. Ruotsala, A.P.: Determination of calcite - dolomite ratios by infrared spectroscopy. J.sed.Petrol. 34, pp. 676 - 677, 1964.
86. Chester, R. & Elderfield, H.: The application of infrared absorption spectroscopy to carbonate mineralogy. Sedimentology, 9, pp. 5 - 21, 1967.
87. Azarov, L.V. & Buerger, M.J.: The powder method in X-ray crystallography. New York, 1958.
88. Lonsdale, K.: Crystals and X-rays. London, 1948.
89. Straumanis, M. & Ievins, A.: Die Präzessionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der assymetrischen Methode. Berlin, 1940.
90. König, R.: Anorganische Pigmente und Röntgenstrahlen. Stuttgart, 1965.
91. Huckle, W.G., Swigert, G.F. & Wiberley, S.E.: Cadmium Pigments, structure and composition. Ind.Chem.Eng.Prod. 5, pp. 362 - 366, 1966.
92. Urban, H.: Röntgenkartei zur Bestimmung von Ton und Sediment-mineralien. Kettwig, 1954.
93. Brown, E.: The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London, 1963.
94. Kodama, H. & Oinuma, H.: Identification of kaolin minerals in the presence of chlorite by X-ray diffraction and infrared absorption spectra. Clay and Clay min. 11, pp. 236 - 249, 1963.
95. Brindley, G.W.: X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London, 1951.
96. Tertian, R. & Houssemaine, R.: Dosage à l'aide de la diffraction des rayons X de mélanges de Boehmite et d'Hydrargillite. Bull.Soc.Chem.Franc. 1953, pp. 423 - 427.
97. Ginsberg, H. & Weefers, K.: Möglichkeiten und Grenzen der röntgenographischen Mineralanalyse der Bauxite. Erzmetall 10, pp. 499 - 503, 1957.



98. Cox, E.G. & Goodwin, T.H.: The quantitative analysis of calcite-aragonite mixtures by X-rays. J. Soc. Chem. Ind. 52, p. 172, 1933.
99. Warren, B.E.: X-ray diffraction study of carbon black. J. Chem. Phys. 2, p. 551, 1934.







15/1

A Nineteenth Century Collection of Pigments and Painting Materials

E. L. Richter
Institut für Technologie der Malerei
7000 Stuttgart, Am Weissenhof 1
Germany

01923547

Paper presented at the Madrid Meeting of ICOM, 2 - 7 October 1972
- working group "pigments in painting" - coordinator H. Kühn



The collection of pigments and painting materials, discovered by accident in an old German pharmacy near Darmstadt, was examined. This collection of ninety small bottles, includes powdered pigments, water colours, resins, glues, and various other painting materials. Some of these bottles also contain drugs. Most of the samples are labelled and in some cases the labels show synonymous names for the pigments and/or technical information.

The technique for the examination of the pigments included emission spectroscopy, X-ray diffraction, microscopic observation, and spot tests. In a few cases infra-red spectra were also taken.

Results:

DESIGNATION (LABEL)	IDENTIFIED PIGMENT
Cerussa alba. Bleiweiß	basic white lead + barytes
Auripigment Rauschgelb Gelbes und blättriges Rauschgelb Arsenicum sulfuratum citrium	orpiment
Königsgelb	orpiment (artificial)
Neapelgelb Neapolitonisches Gelb Verbindung des Spießglanz, Bleies	Naples Yellow
ochra citrina Gelb Eisenocker	yellow ochre
Lythargyrum pulverisatum Bleiglätte	massicot (PbO + traces of PbCO ₃)
Luteum factitium Schüttgelb Sittgelb	Dutch pink (?) + gypsum
Gummi Gutta	gamboge
Schweinfurter Grün	emerald green
---	chrome green + gypsum
Berggrün Virde montanum Erdiger Kupferkalk, der gereinigt als Farbe dient	basic copper sulphate
Aerugo VIRDE AERIS	neutral verdigris
Grüne Erde von Cassel Lauf	green earth
Succus viridis Saftgrün	sap green (?)
Smalte, blaue Cobaltoxyd 1 S..	smalt
blaue Schmalte (für Gemisch von Kobalt Quarz und Pottasche)	smalt
Schmalt Smalte	smalt
Berliner blau ...	Prussian blue + barytes + gypsum
Ferrum hydrocyan...	Prussian blue



DESIGNATION (LABEL)	IDENTIFIED PIGMENT
Echtes helles Pariser Blau...	Prussian blue + gypsum
Mineralblau	Prussian blue + quartz + china clay
Mineralblau, Bergblau, Kupferlasur	Prussian blue
Indigo 21	Prussian blue + barytes
XVII.3. Indigoferra tinctoria	Prussian blue + barytes
Bergblau aus den Bergwerken Tirol	copper carbonate (artificial) + gypsum
Feiner Bengalischer Indigo	indigo
Indicum. Color indiens. Indigo...	indigo
S 490 Lacmus von Croton tinctorium II. 8 336,5	litmus + chalk
Cinnoberis Ganzer Zinnober	vermilion
Cinnabaris Hydrargyrum Zinnober	vermilion
Arsenicum sulfuratum rubrum arsenicum rubrum 1/5 Sandarak 4/5	realgar + organic substance
EXTRACT. CICUTAE AD SICC. INSP.	red lead
Sulphur stib... aureanticum Goldschwefel	antimony pentasulphide + sulphur
Pariser Roth	red iron oxide
Caput mortuum. Todtenkopf	red iron oxide
Eisenstein von Rubeland	red ochre
Rothstein Rote Kreide Ziegelmehl	red ochre
Terra Sigillata rubra	red ochre
Braun in Hütchen	Cassel earth
Casseler Braun	umber
Terra Siena	ochre
Rohe Terra Siena	ochre
Ferrum oxydatum f...	ochre
SEPIA R. ACKERMANN	sepia (?)
Egyptische Mumie	mummy
Graphites plumbago, ferrum carbonatum, Potlot	graphite
Schwarz gebranntes Elfenbein	bone black + quartz

Discussion:

The only white pigment within the collection is basic white lead extended with barytes, a filler used quite widely since the early



19th century. Among the yellow pigments are orpiment (two samples), Naples yellow, and yellow ochre. A bottle labelled "Lythargyrum pulverisatum" contains massicot, PbO , which has probably been prepared by the gentle roasting of white lead, as indicated by the small neutral white lead content. Although there are literary sources for the preparation of PbO and its use as a yellow pigment ¹⁾, notable occurrences of this pigment in paintings are not known. The chief importance of massicot was probably its application as a drier in paints and varnishes ²⁾.

Two organic yellows are present. The first one, which was not identified, is precipitated on a base of gypsum and twisted into cake-form. Judging by the German designation "Schüttgelb" it refers to Dutch pink, a lake made from yellow berries. The second organic yellow is gamboge. Both paints were frequently used as water colours during the 18th and 19th century ³⁾.

Favoured green pigments of the 19th century are emerald green which was first made at Schweinfurt, Germany, in 1814, and chrome green, a mixture of Prussian blue and lead chromate. Attention should be drawn to a sample, denoted as "Berggrün Virde montanum ...", which normally one expects to find malachite. The X-ray diffraction pattern however, revealed the structure of a basic copper sulphate, which corresponds to the mineral brochantite. This more likely refers to an artificial pigment such as the German "Casselmanns Grün" (basic copper sulphate). This is supported by the considerable arsenic content in the sample, reported by several authors ⁴⁾. The occurrence of verdigris and green earth in a collection is not remarkable, although it should be mentioned, that the use of verdigris dropped rapidly in the 19th century ⁵⁾. A sample labelled "Saftgrün" was not identified. We may assume that it refers to sap green.

Among the blue pigments of the collection, three samples of smalt and a variety of Prussian blues were detected. As Prussian blue has a high tinting power it is usually extended with inert materials. Typical extenders are barytes, gypsum, or china clay. The number of different names for Prussian blue is quite remarkable. Besides the scientific designation "Ferrum hydrocyanicum" names such as "Berliner Blau", "Pariser Blau", "Mineralblau", "Bergblau", and even "Kupferlasur" are used. Two samples of Prussian blue have been confused with indigo.



A sample "Bergblau aus den Bergwerken Tirol" proved to be artificial copper carbonate containing gypsum. This pigment may have been prepared by the reaction of copper sulphate with chalk. Pigments of this composition were known as "Neuwieder Blau" or "Kalkblau" in Germany ⁶⁾. Finally, two samples of indigo, and one sample of litmus on a base of chalk, are to be mentioned.

Most of the red pigments of the collection have been used throughout the ages. This is the case for vermilion, red ochre, and red lead, although the latter pigment was employed to a lesser extent. A sample of realgar is present, which is bound by a resinous medium, denoted as "Sandarak". This substance should probably be considered not as a true pigment but more likely as a coloured varnish or sealing wax. A pigment of particular interest is labelled "Sulphur stibiaticum aureanticum Goldschwefel". The analysis yields orange antimony sulphide, containing free sulphur. Kittel ⁷⁾ states that Goldschwefel has been used as a pigment since the 16th century and Field ⁸⁾ in 1835 refers to antimony sulphide as a pigment of only poor quality. Among the collection are eleven samples of red organic lakes which up to now have not been completely identified. These are madder root, carmine lake and various species of redwood lakes, designated as "Florentiner Lack" and "Kugellack".

A bottle labelled "Braun in Hütchen" contains Cassel earth and a sample of umber is wrongly labelled "Casseler Braun". Attention should be drawn to an original sepia cake of the famous "Printseller and Colourman" Rudolph Ackermann, who published "A Treatise on Ackermann's Superfine Water Colours" in 1801 ⁹⁾. Sepia was a favoured water colour of the early 19th century and it is included in many colour books of that time ¹⁰⁾. Mummified bodies were used medicinally during the last four centuries. Remarks on mummy as a pigment occur infrequently until the end of the 18th century, at which time asphaltum became a favoured pigment. In this case, however, it is not clear as to whether this sample was intended for a drug or for a pigment. Two samples of black pigments are present. The first, graphite or black lead is listed only in very few documentary sources and likely had little significance as a pigment. The other black pigment is bone black, containing quartz.

Besides the pigments of the collection, other painting materials, such as various gums, resins, and fish glue are to be mentioned.



It is interesting to note here the early use of dammar as a varnish in preference to mastic: "Pinus damara Dammar Dammarharz Ostindien von ? in ätherischen und fetten Ölen vollkommen löslich u. dient zum Firnis... der dem Mastix auch vorgezogen wird".

Summarizing the results, the following conclusions may be drawn. A great deal of the analyzed materials are standard pigments and water colours of the early 19th century. However, some very rare or unusual pigments were also detected. Among these are golden antimony sulphide or "Goldschwefel", Neuwied blue and a basic copper sulphate, which is possibly identical to the German pigment "Casselmanns Grün". Many of these pigments are extended with inert fillers such as barytes, gypsum, china clay, quartz or chalk ¹¹⁾.

The earliest date (terminus post) for this collection is indicated by the occurrence of emerald green, manufactured since 1814; chrome green, which came into use at about the same time; and dammar, which soon became widespread in Germany after the publication of Lucanus in 1828 ¹²⁾. On the other hand, pigments which became popular towards the middle of the 19th century, such as zinc white, cadmium yellow, artificial ultramarine, and viridian, are completely absent. Taking into account these facts we may assume that the collection was established during the first half of the nineteenth century.

References:

- 1.) Anon., Nieuwen Verlichter der Konst-Schilders, Vernissers, Vergulders en Marmelaers, 1777, p. 32.
- 2.) C. Köster, Ueber Restauration alter Oelgemälde, Heidelberg 1827, p. 37.
- 3.) R. D. Harley, Artists Pigments 1600 - 1835, London 1970.
- 4.) H. Kittel, Pigmente, Stuttgart 1960, p. 239.
- 5.) H. Kühn, Die Pigmente in den Gemälden der Schackgalerie, München 1969, p. 103.
- 6.) H. Kittel, loc. cit., p. 238.
- 7.) H. Kittel, loc. cit., p. 398.
- 8.) G. Field, Chromatographie, Weimar 1836, p. 122 (German Translation).
- 9.) R. Ackermann, A Treatise on Ackermann's Superfine Water Colours, London 1801.
- 10.) R. D. Harley, loc. cit., p. 145.
- 11.) The use of fillers or extenders in pigments is known to be a characteristic feature of 19th century painting techniques, cf. H. Kühn, loc. cit.
- 12.) Lucanus, Anleitung zur Restauration alter Ölgemälde, Leipzig 1828.







A PROPOSED PUNCH CARD SYSTEM FOR CLASSIFICATION OF EARLY VARNISH RECIPES

Introduction

The varnish applied to a picture is important both for aesthetic appearance and physical protection and it was probably regarded as such from the time when what may conveniently be termed easel paintings (i.e. portable pictures on panel or canvas supports) were first produced. A study of early recipes for varnishes forms an essential part of a general survey of picture varnishes. The subject is complicated by difficulties in interpretation and ambiguity of terminology, and further confused by duplication of recipes arising from authors copying from earlier sources. A punch card system seemed to be the easiest way of collecting, sorting and classifying the recipes.

The punch card system is intended to be used in an attempt to assess the use of varnishes and varnishing on European paintings of the period c 1300 to 1850. In fact the date of the earliest recipes to be collected has been put back to pre-1000 A.D. in order to accommodate some important early sources such as the Lucca Ms. of c.800 and the 12th century Strasbourg Ms. The latest date has been put forward to 1900 because many books of about this time describe the practice of artists of a few generations earlier. It will be noted that the system stops short of the date of the introduction of the earliest modern synthetic resin varnishes.

The indexing system

Standard cards (supplied in England by Her Majesty's Stationery Office, London) are used, edge punched with 105 holes. The cards can be supplied either plain, or else ruled on both sides and with a series of letters and numbers identifying the holes running along each edge of the card.

A key-card has been prepared in which each hole corresponds to a possible feature occurring in recipes for varnishes. The individual features are grouped under the following headings:

DATE of origin or publication of the recipe.

PLACE " " " " " " " "

TYPE of varnish, i.e. whether a varnish prepared with volatile solvent or fixed oil

INGREDIENTS, including resins, gums, proteins, oils, solvents, diluents and miscellaneous additives.

PREPARATION, mode of.

PROPERTIES, as described in or deduced from the recipe.

USES, as described in or deduced from the recipe.

Entering information on the cards.

Each recipe, as it is encountered, is copied on to a card (either handwritten or typed). At the top left hand corner is inserted the reference to the literary source (author or manuscript, title, date, publisher, page or folio number). The reference to the source and the text of the recipe are typed or written in black. Translation from the original text and any commentary added by the indexer are typed or written in red.

898/97



The cards may be punched as each is written, or punching may be done at leisure when a number of recipes have been transcribed. The hole on the card corresponding to any particular feature of the recipe, e.g. date, country of origin, ingredients, ~~method~~ of preparation, etc., has its outer edge notched through (a special metal punch is convenient for this purpose, though small scissors will suffice), the originally circular punch-hole being converted to a U-shaped indentation in the edge of the card.



In cases where the original recipe provides alternatives, e.g. a choice of ingredients or alternative methods of preparation, the appropriate holes for each are punched but the punch-hole is ringed with a black line.

In cases where a particular feature is not explicitly stated in the recipe but may reasonably be deduced from it (e.g. the ~~temperature~~ reached in the preparation may often be estimated from the description of the mode of heating) the appropriate hole for that feature is punched, but the punch hole outlined in red.

Storing the cards

The individual cards may be stacked upright in a filing box or drawer of appropriate size. They must stand the right way up, i.e. the nicked corner to the top right:



cut-off corner of card must be at top right of stack.

Unlike alphabetical index cards, one of the advantages of edge-punched cards is that they may be kept or replaced in random order.

Retrieving information from the punch-card system.

When a considerable number of recipes have been collected, copied on to the punch-cards and the appropriate holes notched, the system can be used to extract various sorts of information. If, to take the simplest example, it is required to know how many of the recipes on the cards contain mastic resin as an ingredient, the closely-packed pile of cards is held with the key card on top and a metal needle (about 8" long, set in a wooden handle) is inserted into the hole corresponding to 'mastic' in the key card and thrust right through the thickness of the pile of cards. The pile of cards is then lifted on the needle and shaken thoroughly. All those cards of which the hole corresponding to 'mastic' has been notched through will fall out of the stack and are collected and retained. They are the recipes of which mastic resin is an ingredient. The cards left on the needle are returned to the storage box or drawer.

In order to discover which of the recipes containing mastic ^{resin} varnish are of 17th century origin, the pile of cards shaken out in the operation described above are stacked together again with the key card on top. The needle is inserted in the punch hole corresponding to date 1600-1700 and the needle shaken again. This time all recipes for varnishes which contain mastic and which date from the 17th century are shaken out and retained, the remainder being returned to the main stack. By a further shaking it can then be ascertained, if desired, how many of these 17th century mastic varnish recipes are of English origin, merely by inserting the needle into the hole corresponding to 'England' on the key card. Conversely, it might be required to know in which of these selected recipes heat was not used in the preparation. In that case the needle is inserted into the hole corresponding to 'Heat applied' and on this occasion the cards retained on the needle are those required, i.e. recipes in which heat has not been applied, and the shaken-out cards are this time returned to the main pile.



The greater the number of cards collected the more significant is likely to be the information extracted. It would not be anticipated that a project of this order of magnitude would lead to any difficulty in the number of cards to be dealt with. It is perfectly easy to shake out at one time, using a metal needle, a pile of about 150 cards. The process can then be quite rapidly repeated with stacks of similar size until all have been shaken out. It is possible to get simple machines to sort large numbers of cards at one time, but it would not be a very laborious process to sort one or two thousand cards by hand.

From a practical knowledge of the materials and processes involved and with the aid of practical experiments based on the recipes and subsequent testing of the varnishes so produced it should be possible to gain a good deal of information. The sort of questions which might be answered are:

1. the date and place of introduction of the various types of varnishes;
2. whether a particular recipe is workable in practice;
3. what are the likely properties of the actual varnish produced, e.g. colour, viscosity, drying time;
4. the likely appearance when applied to the picture;
5. the durability of the varnish on the picture (i.e. the likelihood of discolouration, disintegration of the film, etc.);
6. the ease or otherwise of removal of the varnish from the picture if required.

Comments on the proposed punch-card system and suggestions for modification

The system was first compiled by me with a special emphasis on the study of picture varnishes used in Italy between about 1300-1700. For this reason four separate regions of Italy are listed, mainly because important documentary sources are connected with each of them. Two peculiarly Italian types of varnish described as 'vernice liquida' and 'vernice comune' are given as separate features. If the index were to be used for a general survey of varnish recipes then these six features could be omitted, conveniently freeing six holes to be kept in reserve in case it were subsequently found desirable to insert other features not so far considered.

At the time the key card was devised two features included were the categories 'hard resin' and 'soft resin', terms long used in the varnish-making industry. As the study of natural resins and their chemistry has progressed the distinction between 'hard' and 'soft' resins seems to have become less clear. However the term is still to some extent useful in categorizing varnishes. Hard resins, such as copal and amber, will not dissolve in volatile solvents and need to be melted or 'run' by means of strong heat before they can be dissolved in hot drying oils. The resulting varnishes are likely to be tough, but have the disadvantage that they can be removed from a picture surface only with great difficulty and with risk of damage to the paint. Soft resins, such as mastic, dammar or rosin, are soluble in volatile solvents and the resultant varnishes, though not very durable, will be likely to be easily removable from the picture when required. However, so-called 'soft' resins when dissolved in drying oil often result in varnishes with properties intermediate between the two types, so that perhaps after all the classification is not useful except as a very rough guide to properties of varnishes.

With regard to the ratio of resin content to oil or solvent, the phrasing of the recipe or the difficulty in interpreting weights or measures often means that this can only be deduced very approximately, but the ratio often gives a clue as to the likely degree of viscosity of the varnish and consequently of its handling properties.

As far as heat applied is concerned, again it is often only possible to give an approximation of the temperature likely to have been reached. Heating over a water bath will give rather less than 100°C., a 'very gentle' open fire may give say 200°C., while when oil such as linseed oil is described as 'boiling' (which would really indicate that it was giving off bubbles of more volatile components



and gaseous decomposition products) the temperature would probably be c. 300°C. Closer correlation of the descriptions of processes as given in the recipes with actual temperature ranges could very likely be reached in practical experiments based on the recipes.

The colour of the varnish, whether as liquid in the pot, or as a film applied to the picture, is sometimes mentioned in early recipes, but may also be deduced on occasion from the ingredients or mode of preparation. Again, practical experiments may give a better idea of this, as well as of the relation between initial colour of the varnish in the pot, initial colour of the varnish film on the picture and subsequent discolouration of the varnish film with age and exposure.

In the earliest manuscript sources and printed books recipes for every type of varnish are often lumped together in one section with very little indication as to what sort of object they were intended for. Probably any varnish recipes which look as if they might have application to pictures ought to be included in the card index, though it is obviously of greatest interest to note the ones specifically recommended for surface coatings of paintings. Recipes for coloured or 'changing' varnishes, generally used as coloured glazes on metal objects or metal foil, ought also to be included in order to ascertain whether there is any overlapping of this type with all-over picture varnishes. Recipes for 'varnishes' for use as, or as an addition to, painting media, should also be included in order to assess how they relate to recipes for all-over varnishes. The same applies to recipes for 'retouching varnishes', in the sense of varnishes used during the final stages of painting the picture.

Information required in addition to that on the punched cards

Literary Sources

A list of possible literary sources for varnish recipes, of European origin and dating from between c 800 - c.1900 A.D., would have to be compiled. It could be started by consulting published bibliographies and library catalogues (e.g. the British Museum Library's indexes), but might require original research in manuscript sources as yet unexplored. If the compilation of the punched card system were to be an international enterprise coordinated by the Varnish Subcommittee of ICOM then the alphabetical index of literary sources could be kept at a central compiling or editorial office. Cards for sources from which varnish recipes were awaiting transcription could be transferred to a separate box or drawer when this was completed. Work could continue until all discoverable literary sources of the period concerned had been searched.

It would, of course, be of little use to extract at random one or two recipes from a source which contained several. The manuscripts and books ought to be thoroughly searched and all varnish recipes likely to be of relevance to pictures transferred to punched cards. A considerable problem exists in the translation of foreign languages, particularly in early works. Generally speaking it would probably be desirable to put the full text in its original language on the card, with either a full translation into English (or French), or else a translation of the more technical terms. In a final evaluation of information extracted from the cards problems of translation could be discussed and if necessary specialist advice sought.

Written sources on technical subjects obviously differ greatly in their relative importance for and influence on the practising painter. Some, such as Cennino Cennini's 'Arto della Pittura', seem never to have been out of circulation since the time they were written, and have been translated into other languages. Others, such as Armenini's 'Procetto della Pittura', went into several editions. Nevertheless, minor or comparatively unknown authors should not be neglected, for instead of influencing current practice among painters they are more likely to have



reflected it, or rather the practice of painters of a generation or so earlier. Other writers are of importance because of their acquaintance with particular artist. An example is T. de Mayerne whose manuscript on painting, though not published until this century, is of significance because it contains observations relating to the practice of Rubens and Van Dyck both of whom he knew personally. When a list of possible literary sources for varnish recipes has been compiled it would be useful if a critical bibliography could be made, attempting to evaluate the relative importance and sphere of influence. Further information of this kind may ultimately be extractable from the punched-card index itself.

Glossary of terms

It has been mentioned above that in early recipes there is often difficulty in interpreting terminology. It would be useful, and indeed necessary, to make a list of terms such as the nomenclature of gums, resins, oils and solvents, units of weights and measures, etc., with a view to compiling a comprehensive glossary of terms. New light may be thrown on some of the terminology both by systematic sorting of the punched-card index and by practical experiments in varnish preparation based on the recipes themselves.

Chemistry of varnishes

Attention to the historical aspects of the subject should not lead to neglect of the chemistry, the most important factor in the preparation, properties and deterioration of varnishes. Although in the past twenty years or so the role of natural resins in the varnish and paint industry has rapidly declined, the chemistry of natural resins has made considerable progress because of the development of modern instrumental methods of analysis. The contribution of an organic chemist specialising in this particular field ought to be sought when interpretation of the recipes is being considered.

Supplementary information

One other part of the investigation might be the collection of miscellaneous information concerning picture varnishes and varnishing and the attitudes of painters to this matter. References of this sort are scattered in biographies, autobiographies and correspondence of artists and patrons, as well as in handbooks of painting.

J. Plesters,
Scientific Department,
The National Gallery, London.

21 August, 1972

Copies of the key card and of a selection of completed and punched cards accompany this text.



USES		PROPERTIES		PREPARATION		ADDITIVES		DRYERS		PROPORTIONS		INGREDIENTS	
Surface coating for:	Mode of application	COLOUR of liquid varnish	Approximate temperature	Heat applied	Resin run separately	Miscellaneous	Alum	Ground glass	Others	Lead compounds	Approximate proportions	SOLVENTS & DILUENTS	Other resins
Painted objects	Drying time	Yellow to red	100°-200°C.									Water	Water-soluble gums
Metals	Viscosity	Reddish	> 200°C.									Alcohol	
Brush	Mobile	Dark or brown	Filtered or decanted									Turpentine	
Spreading by hand	Fast	Colour mentioned	Expected to stand light									Oil of sweet almond	
Shov	Viscous											Oil of rose	
Medium	Colours											Oil of lavender	
Paper	Colourless											Oil of clove	
Medium for pigments												Oil of nutmeg	
Varnice liquida												Oil of cinnamon	
Hard Resin												Oil of bergamot	
Soft Resin												Oil of lemon	
Copal												Oil of orange	
Amber												Oil of cedar	
Sandarac												Oil of juniper	
Rosin												Oil of sandalwood	
Mastic												Oil of vetiver	
Dammar												Oil of patchouli	
Strassburg turpentine												Oil of geranium	
Venice turpentine												Oil of ylang-ylang	
Copaiba balsam												Oil of rose geranium	
Gum elemi												Oil of bergamot	
Gum benzoin												Oil of lemon	
Shellac												Oil of orange	
Other resins												Oil of cedar	
Water-soluble gums												Oil of juniper	

KEY CARD
for classification of
Early Varnish Recipes

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	A	E	I	O	U
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
BOLOGNESE Ms., early or mid 15th century.																														
M. Merrifield, Original Treatises on the Arts of Painting, Vol. II (1849), p. 488																														
206. A fare vernice liquida - Tolli gomma de gineparo la doi parte et																														
206. To make liquid varnish - Take juniper gum (sandarac) two parts, and																														
olio di semj de lino et fa bulire insiemj cum fuoco temperato et ohario et																														
one part of linseed oil, boil them together over a slow clear fire and																														
se te pare esse troppo sodo et tu ce pone piu olio predicto et guarda che																														
if it appears to be too stiff, add more of the oil and take care that it																														
la fiamba non se li aprenda parche non lo poriste spingere et se purre																														
does not catch fire because you would not be able to extinguish it and if																														
lo spingesse viria negra et brutta et bolla per meza hora et sera facta.																														
you could it would be dark and unsightly; and boil for half an hour and it																														
will be done.																														
Notes: vernice liquida, so-called because at this date 'vernice' signified																														
the solid resin. In early Italian sources, however, vernice liquida usually																														
refers to a juniper resin/linseed oil varnish of the above type. The high																														
proportion of resin to oil (2-1, if Mrs. Merrifield's interpretation is																														

N.B. The translations and notes, typed in red on the original punch-cards, are shown underlined in red on the photocopies.

ARMENINI, Gio. Batista. Dei Veri Precetti della Pittura

1st edn. Ravenna 1586.

p.129 (speaking of varnishes) -

... Alcuni piu delicati pigliano il belgioino, e lo pestano alquato fra

... Some, more fastidious, take gum benzoin and crush it somewhat between

due carte, poi lo mettano in una ampoletta con acqua vita tanto che
two pieces of paper, then put it in a little bottle with spirits of wine to

soprauanzi quattro dita, et cosi lasciata star dui giorni la colano
cover it to a depth of four fingers, and having left it two days strain it

in un altro uetro, et questa di dà sopra i lavori col penello.

into another glass vessel, and this is put on the works with a brush.

Note: Gum benzoin when dissolved in alcohol gives a very mobile, clear,
virtually colourless solution which when used as a varnish gives a thin,
brilliantly glossy and colourless film. Its disadvantage is that it is rather
brittle and not very durable.

PARAMOUNT REGD. TRADE MARK 69/C.C. 12918 C. FORM C.C. 14.

PRINTED IN ENGLAND

ARON A Compendium of Colors. Published London, Oct. 1797 by C. Taylor.

p.71 AMBER VARNISH is prepared in the following manner; put four ounces of
amber into a crucible and melt it with a small degree of heat; pour it out
upon an iron plate; when cold, reduce it to powder, and add to it two
ounces of drying oil, i.e. linseed oil, thickened by being boiled up with
litharge, and one pint of oil of turpentine; dissolve the whole together
into a liquid varnish.

This simple amber varnish is of great use for many purposes, and is said to
be the basis of the fine varnishes which we see on coaches, and might be
applied to pictures with good effect.

PARAMOUNT REGD. TRADE MARK 69/C.C. 7900 C. FORM C.C. 14.

PRINTED IN ENGLAND







20/7

The International Council of
Museums
Committee for Conservation

Conseil International des Musées
Comité pour la Conservation

Madrid: October 2-8, 1972

H. Schinzel (Austria)

THE PRINCIPLES AND THEORY OF RETOUCHING

Although modern methods of documentation enable us to class total refurbishment as a restorative operation, the basic question remains: to what extent is it at all possible to regain by refurbishment an aesthetic over-all effect which is at least approximately close to that of the historical original? This principal question is not confined to retouching alone, it must rather be extended to cover refurbishments in general. In every single genre of the visual arts, refurbishment causes its own special problems, although these are usually more concerned with the method, so that a comprehensive theoretical consideration need not take into account this point of view. Additionally, the history of restoration shows that the restoration of paintings can be only definitely proved to exist in later periods than it does in the other genres, without a decisive change taking place in the principal question. (Refurbishments, in their spirit and complexity will always be recognized more easily in sculpture than in paintings, which have more readily fallen victim to being painted over.) If general principles of restoration on the basis of a systematic theory have not become effective so far, there are two main reasons for this:

Firstly, based on studies of the history of restoration it has been shown that almost every basic consideration was influenced so strongly by its own period that it was not able to fulfil the demand for general validity. In spite of their temporal relativity the value of certain methods remained undoubted, but their justification was based more on successful practical application than on the recognition of any unrestrictedly valid theories, which, partly at least, might have caused the introduction of individual methods. Thus today nearly all methods commonly applied are widely separated from their theoretical origins. Today's practical activities are



determined by the presence of a number of different possibilities, the application of which depends on the case in question and on the abilities of the individual restorer.

Secondly, it has become obvious that the main problem of restoration is not so much to be found in the different historical attitudes to the object, but rather in the matter itself. What is meant here is the 'twofold appearance of the work of art as both an aesthetic and an historical reality' (quote from C. Brandi). This distinction, which had not been present in the integral work of art, instantly becomes evident when the work is damaged. One feels unsure about the object, since one cannot fulfil both requirements: to make the text legible, and to preserve it as a document.

Despite changing historical views and the differing requirements which derive from them, history shows that the value of a work of art has at all times been, from the restorer's point of view, in its originality and completeness. Its completeness is an essential part of its originality in so far as the message of the picture can only be read in the latter's completeness. Since the original state of the work of art was especially effective on account of its completeness, one of the most important requirements of originality seems to be fulfilled by the realisation of this necessary implication. This is a basic assumption of total refurbishment, which tries to achieve a complete visual appearance and at the same time fulfils a part of the original demand. But originality also comprises genuineness and inimitability. The assessment of a work of art as historical reality, as a document, is (in the final analysis) dependent on this latter definition. Finally, the term originality also implies the evaluation, which classifies an original work of art as something individual, special, unrepeatable and masterly. This significance is directly linked to the appreciation of art. For what makes a picture excellent and original, is simultaneously what impresses us as art. It is important to add that striving for the preservation of originality goes together with establishing consciousness for the artistic value of a work of art. It is significant that art-criticism and restoration always appear at the same time in history. Art-criticism was already established as early as the Renaissance in its assessment of the art of classical antiquity. And it was then that, for the first time since classical



times, restoration was again introduced. Thus the close ties between the two fields of interest do not seem to have first come into existence after the establishment of genuine and systematic studies of art. The very fact that the inherent value of a work of art should have been appreciated so very early, has contributed to the full awareness of the basic problem of restoration from the very beginning, namely the preservation of originality. That is why the widespread opinion that the problems result from the two-fold appearance of the work of art as both a historical document and an aesthetic phenomenon, has to be revised. The expression "historical document" presupposes an historical discipline, with which the problems cannot have been concerned, since they already existed before the establishment of such a discipline. Thus the problems of restoration can basically be traced continuously from their beginnings throughout history. The derivation of these problems is explained by the means of art-appreciation.

The Renaissance wanted to restore its completeness to the work of art, whose value as an ideal, had been impaired by some sort of damage. In this the demand for completeness corresponded to the struggle for the achievement of originality. But the danger of distortion was also clearly realized. Thus only the most qualified artists either endeavoured to restore the works or, alternatively, shrank from the task. Their admission of inability may be equated with later periods, when people realized the danger of a falsification of the documentary value. In those days it was thus obviously not so much the originality of the status quo which was realized, but rather the originality of the work of art as such, and only the aesthetic value was assessed.

Also in the Age of Classicism the attitude towards a work of art was still determined by aesthetic values. The work of art was, it is true, viewed as a document, but as a document of a past, which was regarded as exemplary and which demanded respect. Every restorative operation was observed with a remarkable amount of scepticism, the consequence being an insurpassable increase in, and revaluation of, the artistic aspects. Thus at the basis of the sober requirement to achieve originality, there was, in reality, a very idealistic attitude towards art.



By the end of the nineteenth century, the preservation of the original state had become the primary point of interest. In those days the work of art was regarded as an historical document in a scholarly sense and the artistic aspect was no longer regarded as primary. Respect for history was replaced by respect for the work of art. A work of art only considered in its function as an aid to historical research would play a subordinate part, if history itself did not seem to be enriched with such ideological value that the contribution of art, which was to support an objective recognition of the world, was understood as part of the general positivistic acknowledgement of the world of scholarship. The proof that each work of art was born out of a certain and unmistakable historical situation excluded the possibility of refurbishment, which in itself grows from a certain historical environment. Refurbishment which had been carried out before was removed, because they contradicted the original idea. The fragments themselves were believed to be capable of conveying an historical message, whereas every kind of refurbishment tries to achieve an unhistorical completeness. The fact that those times refrained from refurbishing shows how much they (for the first time) appreciated and completely understood the importance of original completeness, i.e. preservation of the original. Just as in the Renaissance, when on the one hand the problems of originality with regard to the historical relevance of a picture were very well appreciated, whereas on the other (hand) one gave way to completeness, in the period of Positivism the problem of completeness was grasped in its full extent. At the same time, however, it was subordinated to historical thinking.

It has been shown so far that in the course of history the forms of appreciation of a work of art have changed from the absolute admiration of artistic values towards an assessment in terms of the history of art. The problem of restoration, however, defined as the struggle for the preservation of originality has always remained the same. The artistic aspects and the historical demand - these are the two poles which were often strongly and irreconcilably opposed to each other and apparently mutually contradictory in history. Nevertheless, they define the limits of the term originality, which, depending on the period, were stressed with a greater or lesser degree of emphasis.



Our next task is to investigate to what extent the general problems of restoration can be derived from the appreciation of art and how much the aims of restoration which derive from any evaluation vary according to the quality of this evaluation.

When the Laokoon was restored the urge for completion of the fragment stemmed from the respect for the skill of the antique work of art. The group was regarded as exemplary because it was realized that problems of the age's own artistic attitude had been ingeniously solved in it. Thus the value attributed to the antique work of art was derived from the contemporary standards of value.

In the period of Classicism the search for the essence of the classical nature was performed with an attitude which itself was full of classical principles. The restoration of the pediment-figures of the temple of Aegina was self-evident, because people thought they saw a similar classical principle in them. Thus the value which caused the restorative operation was, as it were, the common attitude to classical standards, i.e. the value for antiquity and that for the later period.

It has been shown that, in the Renaissance as well as in Classicism, there was no attempt to understand the structure of a work of art at all. Only its artistic value, i.e. what was appreciated, must have remained relevant to the times in periods of active restoration, because otherwise its historical value would have been marred. The standard of relevance was measured by the rules of the period's own valuations. This attitude led to a principle still valid today: art is what is of permanent value. It is a secondary but nonetheless welcome fact that, by saying so, the period's own interests were also proved to be permanently valid. The fact that the practises of periods of the past are still accessible today leads to a second principle: the work of art is a problem which is solved in a masterly way. Before the period of Positivism it was these two principles that enabled people to perform restorations impartially. Refurbishment does not contradict the demands of conservation because it represents the idea of originality in restoration. Thus conservation and refurbishment are the same.



It was not until historical scholarship became established that a discrepancy was seen between the structures of different periods. The remnants of the original alone remain decisive, but of course as a reinterpreted idea. A work of art is judged as something formally absolute in order to explain human reality. Consequently art is nothing but a language which translates certain things into the spheres of human realization and consciousness, and different historical epochs are by no means provided with varying methods of finding the truth. There is only one truth, one language of translation. Thus certain phenomena in the fields of art have their own absolute significance and importance and they have become the first basic elements of a language of art. The forms developed by a few great artists are relevant, not only for their own period, but significantly, also for the days of Positivism when they were realized. It seems as if nothing concerning the assessment of the past has changed, because principles of the later period have again provided the yard-stick for interpreting the past.

So we see that although the definition of the value of art has altered during the course of history, some kind of valuation, at any rate, has been in existence independently from its qualities all along. In the final analysis the necessity for restoration is based on recognizing the value postulated for the work of art. In this, all restorative activity seems to be tragically tied to its existence. The problems which automatically arise from the valuation of originality are thus shown to be a necessary attribute of restoration. A solution in principle would only be possible after the previous denial of any artistic value. Therefore a theoretical justification will probably never be attributed to any method. The theoretical justification has to be found in a compromise, and this requirement has already been fulfilled to a sufficient degree with the 'Tratteggio'. Our practical and technical abilities certainly admit of further development. They will render the compromise between historical and aesthetic requirements as latent as possible.







14/1

ICOM COMMITTEE ON CONSERVATION

MADRID MEETING

OCTOBER 2-7, 1972

SECOND REPORT ON REFERENCE MATERIALS

BY

RUTHERFORD J. GETTENS, COORDINATOR

Incorporating Special Reports by
MEMBERS of the Working Group

- Part I The Reference Materials Working Party
- Part II STEPHEN REES JONES Radiographs and Infra-red
Photographs of Paintings and other Objects
in Galleries and Institutions
- Part III MARISA TABASSO LAURENZI Collections of
Cross-sections of Paintings in Galleries
and other Institutions
- Part IV ROBERT L. FELLER Reference Standards for
Pigments, Paper, Textile Fibers and
Particulate Materials
- Part V R. J. GETTENS Specimens of Ancient Materials
for Technical Study

8981 47



PART I THE REFERENCE MATERIALS WORKING PARTY

Some years ago I began to realize that following the introduction of scientific laboratories into museums there has been accumulating in these laboratories important collections of adjunct materials which are important in the continued operation of the laboratories, especially those that carry on scientific research and analysis of materials and structures. They have almost the same usefulness to laboratories that their special libraries have. I am referring to the collections of paint cross sections, X-rays, ceramic sherds, polished metal sections, bulk samples of pigments and even collections of identified wood species, paper fibers, plaster, stone and animal products. For convenience I am calling all these collections "Reference Materials" although I did not invent the term. These collections result mostly from special interests of devoted workers including teachers, craftsmen and occasionally research scientists who just don't like to throw things away. Some of these (reference) collections are carefully labeled, classified and stored away; unfortunately some are neglected especially after the original collector retires, or dies, and some one new *who* has different interests is put in charge.

At the Brussels meeting of the ICOM Committee on Conservation in 1967 I proposed the formation of a Working Group on Reference Materials. This proposal was accepted



by the Directory Board and I was asked to serve as coordinator which I agreed to do. In 1969 I made a "Preliminary Report on Reference Materials" which was based on a questionnaire which was sent out by the Rome Center to about 80 persons. I received 46 replies. The contents of that report are part of the permanent record of the ICOM Committee on Conservation. I was then authorized by the Directory Board to organize a Reference Materials Working Group whose members were to concentrate on particular classes of materials. Professor Stephen Rees Jones of the Courtauld Institute, London agreed to assemble information on collections of X-radiographs extant in the world. Dr. Marisa Tabasso Laurenzi of the Istituto del Restauro in Rome took on the job of gathering information on paint cross sections. Dr. Robert Feller of the National Gallery of Art in U.S.A. promised to gather information on bulk pigments. That is the extent of the active members of this small working group at present. Both Professor Rees Jones and Doctor Tabasso have sent out questionnaires with help from the International Center on Conservation. Dr. Feller has supplied the group with information he gathered on his own. I have combined all these reports in a single document which I think is the best way to present it and draw attention to this activity.



Part II STEPHEN REES JONES: Radiographs and Infra-red
Photographs of Paintings and Objects in Galleries
and Other Institutions

At the Amsterdam meeting in 1969 Mr. Gettens, the coordinator, reported that he had uncovered the whereabouts of about 40,000 radiographs, mostly of paintings. He guessed that that was probably less than half of the X-radiographs of art objects extant in the world. The true figure may be in the order of 100,000. Following the Amsterdam meeting I was asked to make a special survey of X-radiographs and infra red photographs of important art objects and this I agreed to do. I decided to gather information by the well-known method of the questionnaire. The actual questions posed in the questionnaire were as follows:

1. Of how many paintings have you radiographs and infra-red photographs?
2. Have all the major works in your collection been radiographed and photographed in the infra-red?
3. In what form are they indexed, e.g. list, card-index under the painter?
4. Are copies available on request?
5. Which method of copying do you favour:
 - (a) Print from a copy negative
 - (b) 35 mm. diapositive
 - (c) Other means.
6. Are you prepared to provide a list of the paintings to which question No. 1 relates?
7. General comments.



The Rome Centre addressed the questionnaire to 115 Museums, Galleries, and the Courtauld Institute sent 40 to Art Galleries selected from the Arts Directory. The number of replies received was 61. The replies from 45 showed a wide range in the number of items: seventeen or about 30% had no radiographs or infra-red photographs though some were contemplating the installation of equipment; five reported having more than 1000 radiographs, one of these being the Louvre which has over 20,000 radiographs and 2500 infra-red photographs. Including the vast holdings of the Louvre the total number of radiographs reported is nearly 39,000; of infra-red photographs, nearly 9,000. The table below gives the distribution in more detail:

	0 or unspecified	1-100	101-250	251-500	501-1000	1000-
RADIOGRAPHS	19	18	5	10	6	5
INFRA-REDS	27	22	8	3	1	2

Most of the replies to the question on the availability of copies were favourable: 16 YES, 21 YES with certain restrictions, and 7 NO. As to the method of copying radiographs, the majority favoured printing on paper from copy negatives. Since the survey was made one conservator has called attention to a commercial facility which organises the sale and distribution of copies in the form of positive 100 x 100 mm transparencies. For the sake of uniformity and compatibility



it is clearly desirable that there should be a simple agreed format for the copies and it is suggested that positive prints from copy negatives would be most convenient for the majority.

If prints of radiographs and infra-red photographs are to become more readily available, the next step would seem to be to compile a comprehensive list of what is available, indexed under the names of the painter or school in the case of unknowns. At the outset the list would of course only include major works of unquestioned status; thereafter it might be possible to extend the corpus. Incidentally, paintings seem to have been radiographed for ad hoc reasons connected with particular investigations. As a result only a minority of the world's important paintings have been radiographed. An exception is the survey carried out for the Rembrandt Project in the Netherlands. The compilation and circulation of a list would have to be financially supported by a foundation or some central body such as the Rome Centre, but the prints would be made and sold by the Galleries concerned under normal conditions.

In this preliminary survey insufficient attention unfortunately was given to X-rays of non-paintings. We have incompletely covered X-rays of antiquities of metal, ceramics, wood and others. Such collections are growing rapidly and become increasingly more important. Items of this kind make up the bulk of the Freer Art Gallery collection of radiographs. Among them are a number



of radiographs of Sasanian silver objects. At Freer radiography was used with success in the technical study of ancient Chinese bronzes. At the British Museum in London X-radiography of artifacts from archaeological excavations is routine. In Japan much radiography has been done on wooden sculpture. There is no doubt that in other countries radiography of important archaeological materials is being carried on. A questionnaire might be directed specifically to three-dimensional objects.





Institution and Reporter	X-Rays Reported	Completely Radiographed?	No. of IR Photos?	Completely IR Photo'd?	Method of Indexing	Copies Available?	Print From Copy Neg.?	Lists Available?	Comments
<u>Ireland</u> National Gallery of Ireland, Dublin. Matthew Moss.		5%		2½%	By artist.	Yes	Yes	Yes	Use stereo planographic apparatus.
<u>Italy</u> Istituto Centrale del Restauro, Rome. Almemaria Toutille Mignette	200	Yes	150		Artist and locality.	Yes,*infra-red only.	Yes	Yes	
<u>Japan</u> Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, Tokyo. Kenzo Toishi.	Oriental, 2900. Occidental, 50	No	2400	No	Lists.	Yes,*c. 50%	Yes	Yes	
<u>Netherlands</u> Rijksmuseum, Amsterdam. C. J. de Bruyn Kops.	900	No	14	No	Card index.	Yes*	Yes	Yes	Includes X-rays of paintings in other collections.
Central Research Laboratory for Objects of Art and Science, Amsterdam. Miss W. S. Janse.	83		103		Card index by artist, U.D.C.	Yes	Yes	Yes	
Centraal Museum, Utrecht. Dr. M. E. Houtzager.	c. 400	Yes	c. 100	Yes	Card index by painter.	Yes	Yes	Yes	
Mauritshuis, The Hague.	25+	No	17+	No	List.	No		Yes	
<u>New Zealand</u> City of Auckland Art Gallery, Auckland. I. Charles Lloyd.	12	No	25	No	Card index.	Yes	Yes	Yes	Services delayed because of rebuilding.
<u>Norway</u> Nasjonalgalleriet, Oslo. Leif Einar Plahter.	39	No	21	No	Catalogue, under painter.	Yes	Yes	Yes	

* With stipulated restrictions



INVENTORY OF RADIOGRAPHS IN MUSEUMS AND OTHER INSTITUTIONS

Institution and Reporter	No. of X-Rays Reported	Collection Completely Radiographed?	No. of IR Photos?	Collection Completely IR Photo'd?	Method of Indexing	Copies Available?	Print From Copy Neg.?	Lists Available?	Comments
<u>Poland</u> Bondan L. Marconi, Warsaw.	350								
<u>Portugal</u> Instituto de Jose de Figueiredo, Lisbon. Abel de Moura.	261	No	54	No	List.	Yes	Yes	Yes	
<u>Spain</u> Museo del Prado, Madrid.	90	No			Card index.	No	Yes	Yes, Prado sent list.	
<u>Switzerland</u> Swiss Inst. for Art Research, Zurich. Th. Brachert	c. 500	No			Card index by artist.	Yes	Yes	Yes	
<u>United Kingdom</u> Courtauld Institute of Art, London. S. Rees Jones.	1240	No	250	No	Card index by artist and owner.	Yes	Yes	Yes	
National Gallery, London. G. Thomson.	c. 800	c. 25%	554	No	Accession no. and painter.	Yes*	Yes	No	Composite X-rays available.
National Gallery of Scotland, Edinburgh. Colin Thompson.	c. 50	No	c. 10	No		Yes*	Yes	Yes	Collection expanding.
Shipley Art Gallery, Gateshead. Fred R. Woodward.		c. 25%			Card index by painter.	No	Yes	Yes	
Tate Gallery, London. Stefan Slabczynski.	8	No		No	None.	No		Yes	
<u>United States</u> Brooklyn Art Museum, Brooklyn, New York. Susanne P. Sack.	554	No			Alphabet. by artist.	Yes	Yes	No.	

*With stipulated restrictions.



INVENTORY OF RADIOGRAPHS IN MUSEUMS AND OTHER INSTITUTIONS

Institution and Reporter	No. of X-Rays Reported	Collection Completely Radiographed?	No. of IR Photos?	Collection Completely IR Photo'd?	Method of Indexing	Copies Available?	Print From Copy Neg.?	Lists Available?	Comments
<u>United States (continued)</u> Art Institute of Chicago, Chicago, Illinois. Alfred Jakstas.	176	No	300	No	Filed alphabetically in treatment folders.	Yes*	Yes	Yes*	
Cincinnati Art Museum, Cincinnati, Ohio. F. duPont Cornelius.	12	No	12	No	Card index by painter.	Yes*	Yes	Yes*	Collection expanding.
Conservation Center, New York University, New York, New York. Lawrence J. Majewski.	c. 300		c. 50		Artist or school.	Yes*		No	For teaching purposes.
Detroit Institute of Arts, Detroit, Michigan. James Greaves.	18	No		No		Yes*	Yes	Yes	Collection expanding.
Fogg Art Museum, Harvard University, Cambridge, Massachusetts. Elizabeth H. Jones.	c. 3800	No	c. 500	No	Card index by artist and owner.	Yes*		No	Files can be consulted by responsible persons
Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution, Washington, D. C. W. T. Chase.	103	No			By accession number.	Yes*	Print on RP/D film.	Yes	Mostly objects.
Intermuseum Conservation Association, Oberlin, Ohio. Richard D. Buck.	c. 330	25%	c. 300	25%	By number and owner.	Yes*		Yes*	Have X-ray data for each exposure.
Los Angeles County Museum, Los Angeles, California. Ben B. Johnson.	104	No	30	No	By artist.	Yes*	Yes	Yes	
Metropolitan Museum of Art, New York, N.Y. Hubert von Sonnenburg.	540	No	70	No	Card index by painter.	Yes*	Yes*	Yes	

*With stipulated restrictions.



Institution and Reporter	No. of X-Rays Reported	Collection Completely Radiographed?	No. of IR Photos?	Collection Completely IR Photo'd?	Method of Indexing	Copies Available?	Print From Copy Neg.?	Lists Available?	Comments
United States (continued)									
National Collection of Fine Arts, Smithsonian Institution, Washington, D. C. Anton J. Konrad.	80	No	14	No	List. Card file by artist is in preparation.	Yes	Yes	Yes	
National Gallery of Art, Washington, D. C. William P. Campbell.	534	No	110	No	By accession number.	Yes*	Yes	Yes*	
Nelson Gallery of Art, Kansas City, Missouri. James Roth.		Less than 10%		Less than 10%	Card index.	Yes*		No	X-rays primarily for condition and treatment record.
Philadelphia Museum of Art, Philadelphia, Pennsylvania. Theodor Siegl.	c. 300	No	c. 100	No	Card index by artist.	Yes*	Yes	Yes*	Special interest in Gilbert Stuart, Thomas Eakins, and cubist paintings.
St. Louis Art Museum, St. Louis, Missouri. Clements L. Robertson.	28	No	3	No	Card index.	Yes*	Yes	Yes	Collection expanding.
Walters Art Gallery, Baltimore, Maryland. Elisabeth Packard.	c. 300	No	c. 90	No	Catalogue number.	No	Yes	Yes	
Worcester Art Museum, Worcester, Massachusetts. Edmond deBeaumont.	301	No	200	No	Card index by artist.	Yes	Yes	Yes	
Yugoslavia Institut Slovaque pour la Protection des Monuments Historiques, Bratislava. Ing. Olga Sujanova.	165	Yes	c. 60	No	Chronological list.	Yes	Yes	Yes	

*With stipulated restrictions.



(Supplement: Replies received too late to include in the Main Table)

[illegible]







Part III MARISA TABASSO LAURENZI Collections
of Cross-sections of Paintings in
Galleries and other Institutions

In the preliminary survey of Reference Materials conducted in 1968 and reported at the Amsterdam meeting in 1969 the Committee was quite astonished to learn of the great number of paint cross sections that were in existence. The cross-sectioning of paint specimens to study their layered structure began seriously in the early 1950's with the development of water-clear cold setting synthetic resins. René Sneyers and Rene Lefevre in Brussels lead the way by describing the use of polymethyl methacrylate as the embedding medium in a short article entitled "Lamicrochimie des peintures anciennes: une nouvelle methode de preparation des coupes." Mededelingen van de Vlaamse Chemische Vereniging 12 (1950) pp. 99-101. Various modifications of the method have been published but the general principals remain the same. In addition to cross-sections which must be viewed by reflected light, there has been some progress in making thin-sections in which the structure of paint films can be observed by transmitted light. Preparation of thin sections by use of the glass microtome is being explored by Joyce Plesters and Miss Kirby at the National Gallery in London.



In April 1970 I sent a questionnaire and covering letter to 23 persons in a like number of institutions in England, the Continent and in North America asking for specific information on paintings which had been sampled ^{are} for cross sections. The questions covered [^]as follows: title of the painting, artist or school, period, location of the samples, type of painting support, and the number of sections made.

Nine persons replied in full and supplied lists of their cross section holdings. Nine persons returned no reply. Two persons replied but said they had no collection of cross sections of important paintings.

Three replied to the letter but gave valid reasons why they could not fill out the questionnaire.

Dr. Kühn admitted that many cross sections had been made at the Doerner Institute in Munich but unfortunately his organization had no documentalist and it would be quite impossible for the present staff to do it. Dr. Kühn felt furthermore that cross sections alone were not useful because they were only a small part of the documentation of a work of art which includes radio-graphs, photographs, chemical analyses and others.

Dr. René Sneyers of Brussels and Mme. Nadeleine Hours of the Louvre voiced the same opinions. These three institutions plus the National Gallery in London, which did not answer, no doubt possess the bulk of the cross-sections of paintings in existence and it is



unfortunate that we cannot learn of their holdings by these means.

Following is a list of cross sections of individual paintings arranged alphabetically by artists and schools based on replies received from nine questionnaires. The list supplies titles of the paintings, period, owner, the type of support, color location of the sample, number of cross sections made from the painting, and finally the owner or custodian of the specimens. The total number of cross-sections listed numbers_____. It is always possible to write to the person reporting to ask for further information.

We hope this list will be some help to those interested in the technical study of paintings. We regret it does not cover cross sections in the larger collections of these important bits of evidence. Our lists can, however, help point the way for the diligent investigator.



Artist or school	Title	Period	Location	Type of support	n.sect.	Owner the sections
American school		c.1850	Kansas City coll.Roth		1	1
Andree del Castagno	S.Tarasio	sec.XV	Venezia, S. Zaccaria	wall	1	4
Antonello da Messina	Ecce Homo	sec.XV	Genova, Pal. Spinola	wood	4	4
Antonello da Messina, scuola	Madonna in trono	sec.XV	Mondanici (Messina), Ch. Parrocchiale	wood(?)	6	4
Antoniazio Romano	Madonna and Child	c.1500	Baltimore, Walters Gall.	wood	1	6
Antoniazio Romano	Trittico, pannello centrale	sec.XV	Pesaro, Pinacoteca Civica	wood	2	4
Aspertini Amico	Lady as a Saint	sec.XVI	Baltimore, Walters Gall.	wood	2	6
Austrian School	Tobias and the Angel	sec.XVIII	Ottawa, National Gall. of Canada	lime wood	22	1



Artist or School	Title	Period	Location	Type of support	n.sect.	Owner the sections
Barent Fabritius	Rebecca welcomed by Abraham	17th. XVII	Chicago, Art Inst.	fabric	6	5
Bellini Giovanni	Madonna and Child	sec. XVI	Baltimore, Walters Art Gallery	canvas	6	6
Bellini Jacopo	Madonna con Bambino	sec. XV	Firenze, Gall. Uffizi	wood	2	4
Bicci di Lorenzo	Annunciation	sec. XV	Baltimore, Walters Art Gallery	wood	6	6
Bicci di Lorenzo	Annunciation	sec. XV	Walters Art Gallery	wood	2	9
Blake William	Condition of Man	sec. XIX	Cambridge, Fitzwilliam Museum	canvas	1	2
Bloemaert Abraham	Baptism of Christ	1602	Ottawa, Nat. Gall. of Canada	canvas	9	1,
Boccaccio (?)	Madonna and Child		Fogg Art Museum 1927.66		1	7
Botticelli (attr.)	Christ on Cross	sec. XIV	Fogg Art Museum		3	7
Botticelli	Madonna and Child	1470	Chicago, Art Institute	panel	5	5
Botticelli Sandro	Madonna col Bambino	sec. XV	Piacenza, Museo Civico	wood	2	4



Artist or School	Title	Period	Location	Type of support	n.sect.	Owner the sections
Botticelli Sandro	Madonna in trono e SS.	sec.XV	Firenze, Gall.Uffizi	wood	2	4
Boucher François	The toilet of Venus	1746	Stockholm, Nationalmuseum	canvas	20	1
Bourdon	Moses defending the Daughters	sec.XVII french	Minneapolis, Institute of Arts	fabric	1	8
Burgundian	Madonna and Child	c.1400	Baltimore, Walters Art Gallery	wood	1	6
Byzantine	Madonna, Child et Saints		Indianapolis Museum of Art	wood	2	8
Byzantine	Kariye Camii	sec.XIV	Istanbul	wall, plaster	31	9
Cambiasso Luca	David and Goliath	sec.XVI	Oxford, Christ Church	wood	10	2
Caravaggio	Annunciazione	sec.XVI	Nancy, Musée des Beaux Arts	canvas	18	4
Caravaggio	S.Francesco in meditazione	sec.XVI	Carpineto, ch. di S.Pietro	canvas	2	4
Caravaggio	S.Matteo e l'Angelo	sec.XVI	Roma, S.Luigi de' Francesi	canvas	4	4
Caravaggio	Martirio di S.Matteo	sec.XVI	Roma, S.Luigi de' Francesi	canvas	10	4
Caravaggio	Vocazione di S.Matteo	sec.XVI	Roma, S.Luigi de' Francesi	canvas	4	4



Artist or School	Title	Period	Location	Type of support	n.sect.	Owner the sections
Carracci school	Head of Young Man	sec.XVI	Baltimore, Walters Art Gallery	canvas	1	6
Catena de Biasi V.	Rest on the Flight in to Egypt	c.1470-1531	Ottawa, Nat. Gall.of Canada	canvas	5	1
Caterino	Madonna and Child and Saints	sec.XIV	Baltimore, Walters Art Gallery	wood	1	6
Cavallini Pietro	Giudizio Universale	sec.XIII		wall	15	4
Cecco del Caravaggio	Resurrection	1600	Chicago, Art Institute	fabric	2	5
Chardin	Still Life with Rib of Beef	sec.XVIII French	Oberlin, Allen Mem. Art Museum	fabric	1	8
Chardin	Still Life	c.sec.XVII French	Bloomington, Indiana University	fabric	1	8
Chinese		sec.VI c.	Bamiyan (Afghanistan)	wall	2	9
Cimabue	Madonna, Angeli e S.Francesco	sec.XIII	Assisi, Basilica Inferiore S.Francesco	wall	9	4



Artist or school	Title	Period	Location	Type of support	n.sect.	Owner the sections
Cima da Conegliano	Madonna and Child	sec.XV	Baltimore, Walters Art Gallery	wood	1	6
Coppo di Marcovaldo	Madonna in Trono	sec.XIII	Orvieto, Ch. dei Servi	wood	25	4
Cranach (?)	Melancholia	sec.XVI German	Columbus Gall. of Fine Arts	wood	1	8
Crome John	The Old Oak	1786-1821	Ottawa, Nat. Gall. of Canada	canvas	3	1
Daddi B.	Madonna and Child	sec.XIV	Gardner Museum		1	7
d'Arpino, Cavalier	The agony in the Garden	sec.XVII neapolitan	Oberlin, Allen Memorial Art Museum	fabric	5	8
David Gerard	St. Jerome	1490	Chicago, Art Institute	panel	13	5
David Gerard	Lamentation	1510	Chicago, Art Institute	panel	15	5
de Coter Colijn	Madonna and Child with Angels	1500	Chicago, Art Institute	panel	4	5
Delacroix	La Cote Babelesque	c.XIX French	Minneapolis, Inst. of Arts	fabric	1	8
Della Quercia	Madonna and Child	sec.XV	Boston, Gardner Museum	wood	4	9



Artist or school	Title	Period	Location	Type of support	n.sect.	Owner the sections
di Credi (?)	Madonna and Child	13 th sec. XV c. italian	Columbus, Gall. of Fine Arts	wood	4	8
Duccio di Buoninsegna	Maestà	1255(?) - 1319	Siena, Museo Opera Duomo	wooden panel.	12	3
Dürer Albrecht	Portrait of a Man	sec. XV-XVI	Royal Collec.	wood	1	2
Earl	Mrs. Watson John	sec. XVII c. american	Utica, N.Y.; Munson-Williams Proctor Inst.	fabric	2	8
Ewart Hans	Sir J. Luttrell	sec. XVI	Courtauld Inst. London	wood	1	2
Flemish	Madonna and Child in landscape	sec. XVI	Baltimore, Walters Art Gall.	wood	4	6
Flemish	Holy Family w. st. Anne and Donor	sec. XVI c.	Oberlin, Allen Men. Art Museum	wood	1	8
Florentine	Crucifixion	sec. XIV	Walters Art Gallery	wood	1	9
Francesco da Montoreale	Madonna and Child	sec. XVI	Baltimore, Walters Art Gallery	wood	2	6
Francesco di Antonio da Verbo	Madonna and Child	sec. XV	Baltimore, Walters Art Gall.	wood	1	6
French	Painted wall	sec. XIV	Nivelles, Egli se Collegiate st. Gertrude	wall	1	9



Artist or school	Title	Period	Location	Type of support	n.sect.	Owner the sections
French school	Woman on a Swing (after Fragonard)	sec.XIX	Montreal, coll. Léfort	canvas	2	1
Gainsborough	The Shepherd Boy	sec.XVIIIc. english	Toledo, Museum of Art	fabric	1	8
Guardi Francesco	The Grand Canal, Venice	sec.XVIII c.	Chicago, Art Inst.	fabric	14	5
Giambono	Madonna and Child	sec.XV	Baltimore, Walters Art Gall.	wood	2	6
Giorgione	The Concert	sec.XV-XVI	Royal Collec.	canvas	1	2
Giotto	Presentation of Jesus	sec.XIII	Gardner Museum ^		2	7
Giovanni di Paolo	Descent from Cross	sec.XV	Walters Gall. ^		1	7
Giovanni di Paolo	Entombment	sec.XV	Baltimore, Walters Art Gall.	wood	2	6
Girolamo di Benvenuto	Madonna and 14 Saints	sec.XV	Fogg Art M. 1927.206		1	7
Giusto di Gand	Comunione degli Apostoli	sec.XV	Urbino, Palazzo Ducale	wood	4	4
Granacci (pseudo)	Triumph of Christianity	1500 c.	Baltimore, Walters Art Gall.	wood	1	6
Greco (El)	St. Francis in Ecstasy	sec.XVII	Baltimore, Walters Art Gall.	canvas	4	6



Artist or School	Title	Period	Location	Type of support	n.sect.	Owner the sections
Greco (El)	Visitation	sec.XVI	Dumbarton Oaks		1	7
Greco (El)	St. Francis	sec.XVI	Metcalf		1	7
Greco (El)	Adoration of Shepards	sec.XVI-XVII	Duke of Northum ^{ber} land	canvas	5	2
Greco (El)	Purification of the Temple	sec.XVI spanish	Minneapolis, Inst.of Arts	fabric	2	8
Greco (El)	St.Francis	sec.XVI c. spanish	Grand Rapids, Michigan; Museum of Art	fabric	2	8
Guardi	The Holy Family	sec.XVIII c. italian	Toledo, Museum of Art	fabric	1	8
Guercino	Esther Before Ahasuerus	sec.XVII c. italian	Michigan Univ. Museum of Art	fabric	4	8
Guido da Siena	St. Dominic	sec.XIII	Fogg Art Museum		1	7
Hals Frans	Portrait of a Lady	1627	Chicago, Art. Inst.	fabric	31	5
Hamilton William	Portrait of a Woman	1861 c.	Ottawa		1	1
Hobbema	Landscape	sec.XVII dutch	Obelin, Allen Mem. Art Museum	wood	1	8
Hogarth	Port.of Mary Hogarth	sec.XVIII c. english	Columbus Gall. of Fine Arts	fabric	2	8
Hölbein Hans	Henry VIII and Barber Surgeons (cartoon)	sec.XV-XVI	Burgeons, Royal College	paper	30	2



Artist or School	Title	Period	Location	Type of support	n.sect.	Owner the sections
Jacopo del <u>Ca</u> sentino	Crucifixion	sec.XIV	Baltimore, <u>Wal</u> ters Art Gall.	wood	1	68
Italian	Madonna and Child		Boston, Museum of Fine Arts		3	7
Italia(Monal <u>do Trofi</u>)	St. Sebastian	sec.XVI	Baltimore, <u>Wal</u> ters Art Gall.	wood	1	6
Italian XV-XVI sec.c.	Mpurnins <u>Wo</u> man	sec.XV	Baltimore, <u>Wal</u> ters Art Gall.	wood	1	6
Italian XVI sec.c.	Madonna, Child and Saints	sec.XVI	Baltimore, <u>Wal</u> ters Art Gall.	wood	3	6
Lanziani Poli <u>dar</u> o	Madonna and Child and two Saints	sec.XVI	Baltimore, <u>Wal</u> ters Art Gall.	canvas	3	6
Leger Ferdi <u>nand</u>	Follow the <u>Af</u> row	1919	Chicago, Art Inst.	fabric	2	5
Leonardo da Vinci	Ultima Cena	sec.XV	Milano, S. <u>Ma</u> ria delle Grazie	wall	7	4
Le Sueur	Architecture	sec.XVII c. french	The Dayton Art Inst.	fabric	1	8
Lievens Jan	Job	1631	Ottawa, Nat. gall. of Canada	canvas	9	1
Lorenzetti Ambrogio	Madonna con Bambino	sec.XIV	Siena, pinaco <u>teca</u>	wood	10	4



Artist or school	Title	Period	Location	Type of support	n.sect.	Owner the sections
Lorenzetti Pietro (?)	Crocifissione	sec.XIV	Assisi, Basilica Inf.S.Francesco	wall	2	4
Mayan	Fresco	sec.XI	Chichen Itza, Yucatan	wall	4	9
Mariotto di Nardi	Four Saints	sec.XV	Baltimore, Walters Art Gall.	wood	1	6
Martini Simone		sec.XIV	Gardner Museum		2	7
Master of the Castello Nativity	Madonna and Child	sec.XV	Baltimore, Walters Art Gall.	wood	2	6
Master of the Lanziani	Madonna in Landscape	sec.XV venetian	Walters Art Gall.	canvas	1	9
Master of the St. Joseph Legend	St. Barbara	sec.XV	Baltimore, Walters Art Gall.	wood	3	6
Master of St. Severin		sec.XV	Boston, Museum of Fine Arts	wood	1	9
Matteo di Giovanni	Polittico	sec.XIV(?)	Borgo S. Sepolcro	wood	3	4
Matisse	Bathers By a River	1916	Chicago, Art Inst	fabric	5	5
Michelangelo		sec.XVI	San Diego (California), Museum		2	7



Artist or school	Title	Period	Location	Type of support	n.sect.	Owner the sections
Moroni	Port.of an Ec clesiastic	sec.XVI c.	Minneapolis, Inst. of Arts	fabric	2	8
Munch	Jealousy	sec.XIX c. norwegian	Minneapolis, Inst.of Arts	fabric	3	8
Murillo Barto lome Estelsan	Two Monks	mid sec. XVII	Ottawa,Nat. Gall.of Cana_ da	canvas	4	1
Neer (van der)	Approaching the Bridge	sec.XVII c. dutch	Toledo, Museum of Art	wood	1	8
Neri di Bicci	Coronation of Virgin	sec. XV	Baltimore,Wal- ters Art Gall.	wood	2	6
Neri di Bicci	Coronation of the Vir gin	sec.XV	Walters Art Gall.	wood	1	9
Orcagna school		sec.XIV	Fogg Art Museum (1917.213)		5	7
Ortolano	Holy Family	sec.XVI	Baltimore,Wal ters Art Gall.	wood	3	6
Paolo di Ste- fano	Madonna and Child	sec.XV	Cambridge,Fitz william Museum	panel	6	2
Paolo Uccello		sec.XV	Florence,S.ta Maria Novella	wall	1	9
Patel	Landscape	sec.XVII	The National Trust	canvas	1	2
Perreal	Portrait	sec.XV-XVI	Royal Coll.	wood	1	2



Artist or school	Title	Period	Location	Type of support	n.sect.	Owner the sections
Piazzetta	Storie di S. Domenico	sec.XVII-XVIII	Venezia, S. Zanipolo	wall	2	4
Picasso Pablo	self-portrait	sec.XX	The artist	canvas	1	2
Piero della Francesca	Flagellazione	sec.XV	Urbino, Palazzo Ducale	wood	2	4
Piero della Francesca	Polittico del <u>la Misericordia</u>	, sec.XV	Borgo S. Sepolcro (Arezzo)	wood	8	4
Piero di Cosimo	Madonna and Child	sec.XV	private	wood	6	2
Pieneman Jan Willem	Historic scene	1779-1853	Amsterdam, Rijksmuseum		16	3
Pinturicchio	St. George	sec.XV c.	Chicago, Ball State University	panel	1	5
Pisanello	Annunciazione	sec.XV	Verona, S.Fermo Maggiore	wall	21	4
Pollaiuolo	S.Maria Egiziaca	sec.XV	Staggia (Siena), Ch.Parrocchiale	wood	4	4
Poussin	Nympho bathing	sec.XVII	Coll.Zamecki(?)	canvas	2	2
Procaccini	Madonna and Child	1610	Chicago, Art Inst.	panel	3	5



Artist or school	Title	Period	Location	Type of support	n.sect.	Owner the sections
Raphael	Madonna and Child with two angels	sec.XVI c.	Baltimore, Walters Art Gall.	wood	12	6
Raphael (attr.)	Madonna and Child	sec.XV	Guffey, Kansas City		1	7
Raffaello Sanzio	S.Pietro, cartoon n.8	sec.XV-XVI	Dublin, National Gallery	cardboard	1	4
Raffaello Sanzio	Deposizione	sec.XV-XVI	Roma, Gall. Borghese	wood	23	4
Raffaello Sanzio	Predella	sec.XV-XVI	Roma, Museo Vaticano	wood	1	4
Rembrandt	Titus	sec.XVII			10	7
Rembrandt	Self portrait	sec.XVII	Hofman		3	7
Rembrandt	Portrait	sec.XVII	Duke of Bedford	canvas	1	2
Rembrandt	Port.of a Young Man	sec.XVII c. dutch	Rochester, N.Y., Memorial gall.	fabric	1	8
Rembrandt	Port.of a Young Man	sec.XVII c.	Cincinnati, Ohio Taft Museum	fabric	1	8
Rembrandt	Lucretia	sec.XVII c.	Minneapolis, Inst.of Arts	fabric	3	8
Rembrandt van Rijn	Port.of a lady w/ a Handkerchief		Toronto, Art Gall.	canvas	8	1
Rembrandt van Rijn	Ester Preparing to intercede with Ahasuerus	1632	Ottawa, Nat. Gall.	canvas	5	1



Artist or school	Title	Period	Location	Type of support	n.sect.	Owner the sections
Rembrandt school	H. Stuffsels	sec.XVII	Walters Gall.		8	7
Reni Guido	Putto dormiente	sec.XVII	Roma, proprietà U.Barberini	canvas	5	4
Reynolds Joshua	Port.of Charles Churchill	1755	Ottawa, Nat. Gallery	canvas	3	1
Roman	Rompeian Pompeian	pompeian	Pompeii	wall	1	9
Rondinelli	Archangel Michael	sec.XV	Walters Art Gall.	wood	1	9
Rondinelli	St.Peter	c.1500	Baltimore, Walters Art Gall.	wood	1	6
Rondinelli	St.Michael	c.1500	Baltimore, Walters Art Gall.	wood	1	6
Roualt	Landscape	sec.XX			2	7
Rubens	Gr.Britain Crownning Charles I	sec.XVII c.	Minneapolis, Inst.of Arts	wood	2	8
Santi di Tito	Annunciation	sec.XVI	Baltimore, Walters Art Gall.	wood	1	6
Santi Giovanni	Madonna e Santi	sec.XV	Fano(Pesaro), Pinacoteca Vaticana	wood	7	4



Artist or school	Title	Period	Location	Type of support	n.sect.	Owner the sections
Santi Giovanni	Madonna in <u>tro</u> sec.XV no con Bambino		Gradara (Pesaro), Pinacoteca Civica	wood	16	4
Sassetta	Madonna and Child	sec.XV	N.Y., Frick Museum		2	7
Scorel (van Jan)	Flagellation 388A	1495-1562	Utrecht, Archbishop's Museum	wooden panel	4	3
Scorel (van Jan)	Bearing of the Cross	1495-1562	Utrecht, Archbishop's Museum	wooden panel	9	3
Scorel (van Jan)	Gethsemane 387A	1495-1562	Utrecht, Archbishop's Museum	wooden panel	12	3
Scorel (van Jan)	Resurrection 388	1495-1562	Utrecht, Archbishop's Museum	wooden panel	6	3
Sebastiano del Piombo	Loggia di <u>Po</u> lifemo	sec.XV-XVI	Roma, Farnesina	wall	10	4
Signorelli Luca	Vita di S. <u>Be</u> nedetto	sec.XV-XVI	Monte Oliveto Maggiore (Siena)	wall	1	4
Signorelli Luca	Nozze di Cana	sec.XV-XVI	Dublin, National Gallery	Wood	4	4
Sodoma	Vita di S. <u>Ma</u> uro	sec.XV-XVI	Monte Oliveto Maggiore (Siena)	wall	2	4
Solario	Madonna and Child	sec.XVI c. italian	Notre Dame University	wood	2	8



Artist or school	Title	Period	Location	Type of support	n.sect.	Owner the sections
Spanish sec.XVI c.	Madonna, Child and St. Elizabeth	sec.XVI	Baltimore, Walters Art Gall.	wood	1	6
Spanish sec.XV c.	Madonna and Child	sec.XV	Baltimore, Walters Art Gall.	wood	1	6
Spanish	Fountain of Life	sec.XVI	Oberlin, Allen Memorial Art Museum	wood	2	8
Spinello Aretino	Angel	sec.XIV	Fogg Art Museum, 1917.3		1	7
St. Joseph Legend	Beheading of St. Barbara	sec.XV-XVI	Walters Art Gallery	wood	1	9
Tintoretto	Baptism	sec.XVI	Fogg Art Museum, 1949.19		5	7
Tintoretto	Tarquin and Lucretia	1560	Chicago, Art Institut	fabric	13	5
Tintoretto	Miracolo dello schiavo	sec.XVI	Venezia, Gall. dell'Accademia	canvas	3	4
Tintoretto	S. Marco salva un saraceno dal naufragio	sec.XVI	Venezia, Gall. dell'Accademia	canvas	2	4
Tintoretto	Trafugamento del corpo di S. Marco	sec.XVI	Venezia, Gall. dell'Accademia	canvas	1	4



Artist or school	Title	period	Location	type of support	n.sect.	Owner the sections
Tiziano Vece lio	Cristo risorto appare alla Ma- donna	sec.XVI	Medole(Manto- va), Chiesa di S.Maria Assun- ta	canvas	11	4
Tiziano Vece lio	Salomè	sec.XVI	Roma, Galleria Doria	canvas	4	4
Titian	Temptaion of Christ	sec.XV c. italian	Minneapolis, Inst.of Arts	wood	2	8
Tosini (Miche- le di Ridolfo attr.)	St.Helena	sec.XVI	Baltimore, Wal- ters Art Gall.	wood	2	6
Triaud Louis- Hubert	La Procession de la Fête de Dieu à Québec	1821	Québec, Monastè- re des Ursuli- nes	canvas	5	1
Tura Cosmè	Donatore e San- ti	sec.XV	Roma, Collezio- ne Colonna	wood	8	4
Turner	Fifth Plague of Egypt	sec.XIX c.	Indianapolis, Museum of Art	fabric	1	8
Turner, M.M.W.	Raby Castle	sec.XIX	Baltimore, Wal- ters Art Gall.	canvas	7	6
van Gogh	Flowers of the Field	sec.XIX c. dutch	Buffalo, N.Y., Goodyear Tire Company	fabric	1	8
Velasquez	Portrait of Man	sec.XVII	Boston, Museum of Fine Arts		1	7



Artist or school	Title	Period	Location	Type of support	n.sect.	Owner the sections
Veronese Paolo	Convito in casa Levi	ca sec.XVI	Venezia, Gall. dell'Accademia	canvas	2	4
Veronese	Finding of Moses	sec.XVI			1	7
Watteau	Portrait of Jean-Francois Pater	1720	Chicago, Art Inst.	fabric	1	5
Watteau	L'Accord parfait	sec.XVIII	Iveagh Bequest, Kenwood	panel	4	2
Watteau Antoine	Landscape	sec.XVII			1	7



LIST OF LABORATORIES OWNING THE SECTIONS:

1. The National Gallery of Canada
National Conservation Research Laboratory
OTTAWA 1, Ontario, Canada
2. University of London
Courtauld Institute of Art
20 Portman Square
LONDON, England W1HOBE
3. Central Research Laboratory for Objects
of Art and Science - Holbemastraat 25
AMSTERDAM, Holland
4. Istituto Centrale del Restauro
Laboratorio Chimico
Piazza S. Francesco di Paola, 9
ROMA, Italia
5. The Art Institute of Chicago
Michigan Avenue at Adams Street
CHICAGO, Illinois 60603 (USA)
6. Walters Art Gallery
BALTIMORE, Maryland 20201 (USA)
7. Fogg Art Museum - Conservation Department
Harvard University
CAMBRIDGE, MASSACHUSETTS 02138 (USA)
8. Intermuseum Laboratory
Allen Art Building
OBERLIN, Ohio 44074 (USA)
9. Freer Gallery Technical Laboratory
12th Street and Jefferson Drive, S.W.
Washington, D. C. 20560 (USA)

REPORTING

Nathan Stollow

S. Rees Jones

J. A. Mosk

Marisa Tabasso

Alfred Jakstas

Elisabeth C.G. Packard

Elizabeth H. Jones

Richard D. Buck

W. T. Chase







Part IV ROBERT L. FELLER: Reference Standards for Pigments,
Paper Fibers, Textile Fibers and Particulate Materials

In the 1969 report the Coordinator, Mr. Gettens, gave rough figures on the extent of collections of bulk samples of pigments, or "pigment banks" as Mr. Ernest Feidler, formerly of the National Gallery of Art, calls them. Pigment banks of both ancient and modern pigments are growing. The principal collections in America are the original Forbes collection at the Fogg Art Museum and those at the Freer Gallery of Art, at Mellon Institute, the Conservation Center at NYU, and the Intermuseum Laboratory at Oberlin.

In 1969 the coordinator spoke of the collection of pigments made by the late E. W. Forbes, acquired during a half century of travel to various parts of the world. Following his death in February 1971, Mr. Forbes' generously gave that part of the collection that had been in his home, numbering several hundreds of items, to the Conservation Center at New York University with the understanding that the Center would make samples available to anyone who wanted them. This the Center had done, packaging from the bulk materials samples of 1 to 5 grams in small screw top glass vials which have been made up into sets and distributed to institutions that have requested them. The recipient pays a modest charge for packaging, labeling



and shipping.

At the National Gallery of Art Research Project, Carnegie-Mellon University, we have continued to build up our own reference collection of bulk and micro samples. This now includes more than 2000 specimens, including the following:

- (1) About a dozen 1 lb. samples of lead white made by known methods of manufacture: pigments made by the stack, chamber, precipitation, quick and Carter processes. This is a rare collection assembled with the cooperation of major producers of lead white in America, England, Germany, Australia and Japan. (For a review of the importance of pigment reference collections owing to the rapid changes in the protective coatings industry, see R. L. Feller, "Scientific Examination of Artistic and Decorative Colorants," J. Paint Technology, 44 51-58 (1972).
- (2) About 300 micro samples of white lead from paintings of known date and place of origin.
- (3) Samples of earth pigments of known source and chemical composition, characterized by infrared, neutron activation analysis and Mössbauer spectroscopy.



- (4) Over 350 samples of artificial ultramarine dating from 1914, many made by known methods of manufacture.

Other classes of reference materials are readily available from commercial sources:

- (1) TAPPI "Fibrary" offers about 600 kinds of paper-making plant fibers (woods, shrubs, grasses, etc.). Samples can be purchased from the Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin, 54910, in the form of dried pulp or paper specimens packaged in small coin envelopes.
- (2) Gelman Instrument Company of Ann Arbor, Michigan, 48106, offers Gelman-McCrone Particle Reference Sets. These reference specimens comprise materials that are often components of air pollutants, mounted on 3 x 1 inch microscope slides in Arochlor 5442. The two currently available sets contain a total of 100 different particles, most of them illustrated by color photomicrographs in the McCrone Particle Atlas.
- (3) Wards Natural Science Establishment of Rochester, New York, 14603, is a readily available source of mineral specimens from all over the world. It also supplies sets of thin sections of the principal rock minerals.



- (4) The R. P. Cargille Laboratory, 33 Factory Street, Cedar Grove, New Jersey, supplies mounted and unmounted samples of minerals, furs, animal hairs, also a set of 60 minerals and glasses for refractive index standards.

The latter information is taken from an article by John Gustav Delly "Particle Reference Standards" from Dust Topics Vol. 5, No. 2 (1968) pp. 6-7. The sources of Reference Materials mentioned are mostly American. There are no doubt similar reference collections available in Britain and on the Continent. The Doerner Institute in Munich, for example, has an extensive collection of bulk pigments. We would like to learn more about similar collections in Europe.







Part V R.J. GETTENS Specimens of Ancient Materials for
Technical Study

There is another class of materials which I should like to consider under "Reference Materials." They are ancient objects or fragments of ancient objects gathered for the sole purpose of technical study. At the Freer Gallery of Art we have set aside a small room where we have gathered fragments of bronze and other metals, pot sherds from all over the world, bulk specimens of pigment, bits of lacquer, ivory and various animal and vegetable materials. We have also small collections of minerals, amber from various sources, and fragments of painted plaster. This diverse collection has been slowly acquired by gift and purchase. Whenever a member of the staff returns from travels he usually adds to the collection. None of the objects in the collection bear museum accession numbers. They can all be sampled freely for technical study and even destroyed if it serves a useful purpose.

Here is one example of the use to which such material can be put.

At the Freer we have embarked on a project which we call "Comparative Analyses of Archaeological Materials: Bronzes." We initiated this project because we have learned from



experience that quantitative analyses made on the same sample by different analysts in different laboratories, often by different methods, do not always agree. This happens because chemical analysis is not an exact science, but an art based on scientific principles. In order to check and to control analytical procedures; to compare different methods of analysis and to compare results reported by different analysts; and also routinely to check our own procedures "standards" are necessary. Standards are simply materials of which the amount of each constituent is known within certain limits of accuracy. These standards can be prepared in two ways.

1. Synthetically, by mixing or melting exactly known amounts of metals (or metal oxides) in required proportions, or
2. By taking a mass of metal, ancient or modern, comminuting it to a fine powder and shaking to make the powder uniform throughout. Samples of the powder are then submitted to several laboratories for analysis. When the results of analyses by several analysts are in agreement within certain preagreed limits the remainder of the bulk sample is regarded as a "standard." By means of this standard analytical methods and procedures can be compared. Such standards



are used in industrial analytical laboratories throughout the world. The National Bureau of Standards in Washington, D. C. makes available Standards for a wide variety of industrial products: metals, glasses, ceramic materials and chemicals. They are also available from standards organizations in many countries.

For the analysis of ancient bronzes, however, we have found no suitable commercial standards, with one exemption, and that is a N.B.S. Alloy called "ounce métal." Even that alloy does not have minor and trace constituents in the proper range. For additional bronze alloy standards our Laboratory at the Freer has already secured two pieces of ancient bronze; one a fragmentary Chinese bronze vessel called a ku, and the other a Persian spear point. Each of these objects was cut in two in such a way as to give two nearly symmetrical halves. One of the halves, after complete removal of surface corrosion, was milled to a fine powder and the powder thoroughly mixed to yield a homogeneous sample. Half-gram samples of this powder were bottled and made ready for distribution to cooperating laboratories. Each laboratory was assigned a code number to keep its identity anonymous. The analytical results reported by about twenty cooperating laboratories



are just about what we expected: a few are in fairly close agreement, but others are not. In another program of this conference, namely that on Metals, my colleague, Mr. W. T. Chase, is reporting on the comparative analyses which to date have come from this study project.

Standards of this kind are among the most important classes of Reference Materials. Analytical laboratories which serve conservation laboratories cannot operate without them. Yet they are among the most difficult kinds of materials to prepare or to procure.

We have, however, run into one unexpected difficulty and that is the procurement of specimens of ancient bronze suitable for the preparation of standards. The requirements of the specimens are as follows:

1. Each bronze object to be used for a standards preparation should be of solid metal and weigh at least 400-500 grams so that when halved and one of the halves cleaned to bare metal and comminuted it should yield at least 100 grams of material. This amount will produce 200 half-gram samples for distribution.
2. The metal preferably should have been formed by casting.
3. While metal of antiquity is most desired it



need not be distantly ancient. Even bronze objects fashioned as late as the year 1800, before modern methods of metal refining were introduced, can be useful.

4. The metal should not be deeply or internally corroded so that the total metal content is at least 95 per cent.
5. The metal composition of the bronze should be in the range:

Copper	80-90%
Tin	5-15
Lead	5-15
Zinc	1-5
Iron	0.5-2

Other metal impurities as silver, gold, nickel, cobalt, antimony, bismuth, arsenic, etc. should be in the range 0.001 to 0.1 percent.

The two standards we have made from ancient metals unfortunately are deficient in lead.

Ideally the specimen should have such shape that when divided along one axis it will give roughly symmetrical halves: axes, large spear points, bells, wheel axle hubs or large tripod feet easily satisfy this requirement.

To repeat, we have had great trouble in finding the right kinds of ancient bronze specimens although many such objects, unsuitable for exhibition or existing in many replicates, are hidden away in the storage areas of large



museums where they serve no useful purpose except for study. A few exist in private collections. Some pieces are available from dealers who in several instances have already shown their generosity by donating specimens to science - but other dealers want high prices which are beyond the financial resources of this project. We have asked museum officials to donate specimens for scientific study - but we have run into the difficulty that once an object is accessioned or inventoried it requires special permission from the board of trustees to deaccession it. In government-supported museums it is almost impossible to get donations of such objects except by permission from a cabinet minister or the head of State.

For these reasons we earnestly ask for your assistance in procuring specimens of ancient metal suitable for scientific purposes. If we can get the specimens we want there will be great benefit to the science of archaeological chemistry. The ICOM Committee on Conservation could help immeasurably by making museum curators and administrative officers aware of this problem.

There is a related problem which is beginning to concern archaeological chemists and that is the difficulty in procuring samples of ancient materials for technical study. This is especially true of getting samples from



large suites of objects to study a particular site or cultural horizon. In recent years more and more chemists have become interested in archaeological chemistry. Analytical methods themselves have become more refined, precise and accurate. The size of sample needed for analysis is reduced. It is now easy to conceal the place where the sample was taken, Yet it is difficult for research scientists to get samples. I have been in places where there are literally tons of ancient bronze, much of it poorly conserved, but not one milligram of the metal is available for analysis. This is especially true of state-owned collections which are in charge of people who don't care to assume responsibility. Some archaeological chemists, like Professor Earle Caley, have had to resort to private collecting to get the study material they needed. The generosity and understanding of Dr. John A. Pope, former Director of the Freer Gallery of Art, in permitting sampling for analysis of Chinese bronzes in the Freer collection serves as a fine example of cooperation between a museum administrator and a scientific laboratory.

This leads to another and quite serious problem. More and more training centers for museum conservators are coming into existence. Those centers not directly associated with large museums find it difficult to get objects suitable for



student study and practice. Archaeological materials and three dimensional objects are more difficult to find for the purpose than paintings or pictures on paper. There is plenty of old rusty iron available for practice cleaning but relatively little bronze or silver.

In review, the uses to which Reference Materials can be useful are as follows:

1. To serve as test samples or standards in an analysis comparison program.
2. In testing new methods of analysis.
3. In testing sampling procedures.
4. In studying methods and materials of ancient technologies.
5. In training conservators.
6. As type specimens.

In the future, it may be possible to establish an international clearing house or repository for Reference Materials. It could be as important as a Documentation Center.



PIGMENT	FORMULA	OF SAMPLES	OBJECTS	DATING OF OBJECTS
Verdigris, neutral	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6	Polychromed sculpture, leather wall-hangings.	15 - 16 century
Verdigris, basic	$2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5	Polychromed sculpture, leather wall-hangings.	15 - 17 century
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$			
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
Verdigris ?	-----	14	Polychromed sculpture, paintings, wallpaintings, leather wall-hangings.	11 - 16 century
Malachite	$\text{Cu CO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	8	Polychromed sculpture, Indian painting on textile, illuminated manuscripts, wallpainting on wood.	15 - 16 century
Schweinfurter green	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$	6	Overpaintings on middle-aged polychromed sculpture. Indian paintings on textile.	18 century
Atacamite	$\text{Cu Cl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	4	Polychromed sculpture. Indian paintings on textile.	11 century
Para-stacamite	$\text{Cu Cl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	9	Wallpaintings. wallpaintings on wood, sarcophagus, illuminated manuscripts.	11 - 115 century
Caumetite	a basic Cu-chloride	2	Canvas painting, wallpainting.	16 century
Antlerite	$\text{Cu SO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	1	Wallpainting.	14 - 15 century
Gerhardtite	$\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{OH}) \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	2	Illuminated manuscripts.	15 - 16 century
Pseudo-malachite with Chalconatronite	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_4$ $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3	Illuminated manuscripts.	12 - 16 century
Copper-green unidentified	?	1	Illuminated manuscript.	12 century







THE INTERNATIONAL COUNCIL OF MUSEUMS / / CONSEIL INTERNATIONAL DES MUSÉES
COMMITTEE FOR CONSERVATION COMITÉ POUR LA CONSERVATION
WORKING GROUP: "TWENTIETH CENTURY PAINTING" GROUPE DE TRAVAIL: "PEINTURE DU XX^e SIECLE"

REUNION DU COMITE POUR LA CONSERVATION
MADRID: 2-8 OCTOBRE 1972

GROUPE DE TRAVAIL: "PEINTURE DU XX^e SIECLE"
COORDONNATEUR: P. CADOREN - BALE

ETUDE PRELIMINAIRE

LES "MATIERES" DANS LES CEUVRES D'ART
DU 20^eme SIECLE

RENIIDE KALINACHER-VAN DEN BERGHE - POTTERDAM

8081/65



Les "matières" dans les oeuvres d'art du 20eme siècle

L'introduction de matières et de matériaux non-orthodoxes dans les oeuvres d'art n'a pas été due au hasard, elle ne peut-être considérée uniquement comme une chose physique et matérielle. C'était la conséquence d'un changement d'attitude, d'une révolution philosophique chez les artistes du 20eme siècle.

Dernier quart du 19eme siècle

Pendant le dernier quart du siècle passé, une réaction se manifesta contre l'Impressionisme et à travers l'Impressionisme contre la Renaissance. C'est surtout le Symbolisme qui attirait l'attention sur l'art pré-renaissanciste. C'était le mouvement symboliste qui, aussi bien dans le domaine technique que spirituel, ouvrait la voie au renouvellement. Des matières et des formes, autres que celles courantes au 19eme siècle, font leur apparition dans les oeuvres d'art. Au tableau de chevalet on opposait volontiers la peinture murale, d'abord à l'huile sur une toile, ensuite directement sur le mur en "fresco". La peinture à l'huile perd son monopole.

Symbolisme

Plusieurs oeuvres depuis 1890, seront à nouveau basées sur la technique de "tempera" (détrempe) (les Nabis) l'emploi des fonds d'or et d'argent (Max Klinger, Klimt, Schiele, Vroubel en U.R.S.S. - les tableaux des prae-Raphaelites - le symbolisme exotique avec Gustave Moreau etc.).

Ce revirement se basait surtout sur la redécouverte des formules oubliées et le désir d'étudier et d'expérimenter avec les techniques anciennes.

Une prolongement tardif de ces recherches et de ce désir de relier avec la tradition se retrouve chez certains artistes des années trente (Réalisme magique - Neue Sachlichkeit - Otto Dix - George Grosz - l'école américaine, le hollandais Pyke Koch etc.).

En ces années le livre de Max Dörner auquel on se référait beaucoup, a eu une influence considérable sur de nombreux artistes.

Les recettes et les techniques qui y étaient traitées en détail ont formé la base pour la rénovation des techniques traditionnelles.



Début du 20ème siècle

Cet intérêt pour le passé était, spirituellement parlant, traditionaliste voir régressif, mais il était en même temps, opposé aux intentions des contemporains progressifs qui reniaient les techniques anciennes pour diriger leurs recherches consciemment vers l'actualité. Ici s'inscrit l'intérêt pour les arts extra-européens, pour les cultures dites primitives, l'art nègre (Picasso, Lipchitz, Epstein, l'expressionnisme allemand; Nolde, Kirchner, Schmidt, Rotluf). Ce n'est pas l'introduction de nouvelles matières, mais la découverte de nouvelles sources d'inspiration, qui ont influencé le style et la technique employé.

Dans le domaine purement technique, la vraie révolution eut lieu avec les cubistes et les futuristes. Ceux-ci, au lieu de propager une réanimation des techniques anciennes, rompaient complètement avec la tradition picturale en introduisant différentes sortes de matières dans leurs tableaux.

Futurisme

Le futuriste Boccioni (et ses adeptes) proclamait pour la première fois la liberté dans l'emploi des matières. (Manifestes du futurisme en 1909 - 1910). Boccioni donne une nomenclature de 20 différents matériaux, il cite e.a.: le verre, le bois, le carton, le fer, le ciment, les miroirs, et même la lumière électrique. Ne donne-t-il pas une prae-conception de l'art de certains de nos contemporains en parlant d' "une sculpture dont les contours s'estomperaient comme une fumée"! Voilà, la voie ouverte à toutes les libertés à toutes les possibilités.

Cubisme

A cet égard, les cubistes étaient encore plus réservés. Braque et Picasso p.e. se limitaient, au moins à leurs débuts, aux collages et aux papiers-collés: papiers peints, journaux, papier d'encrier, tickets de tramway, faisaient partie du tableau peint. Juan Gris épargne des parties du support: le panneau de façon à faire jouer la couleur et la texture du bois, dans l'ensemble de la composition.



Dada

Bientôt apparaît Dada (1916). Dans un esprit différent car chez les cubistes le côté esthétique prévalait toujours et chez les dadaïstes beaucoup moins.

Les dadaïstes font largement et librement usage de matériaux qui n'avaient jamais été incorporés dans des œuvres d'art: ficelles, tissus, cigares, fils, clous, objets trouvés. L'accent est mis sur la matière; elle "fait" l'œuvre d'art. Arp. Schwitters, Hausman. "L'objet" (objet trouvé ou objet créé) se substitue à la sculpture et à la peinture. (Duchamp, Man Ray, Meret Oppenheim)

Surrealisme

Les surrealistes, dans les années vingt et trente, emploient également des matières, mais chez eux par contre l'accent est mis sur les intentions spirituelles. Max Ernst p.e. donne à la conception "collage" une seconde signification qui techniquement n'a plus rien à voir avec le geste de "coller" des papiers ou autres matériaux. Il appelle aussi "collage", un assemblage de différents éléments, mais ceux-ci entièrement peints (René Magritte) parfois même en trompe-l'œil.

Il faut mentionner ici la photographie, qui déjà avec les dadaïstes était employé comme élément artistique, (p.e. Man Ray avec ces rayographies - Max Ernst avec des collages de photos) et qui peuvent poser de graves problèmes de conservation et de restauration.

Cobra 1948 - 1952

Après la seconde guerre mondiale, les membres du groupe Cobra reprennent et poursuivent les recherches de Dada. Ils restent toujours de vrais peintres (influencés par Kandinsky).

Sous l'influence de l'Art du pacifique et des cultures nordiques, ils employaient des matières qui devaient donner à leurs œuvres un aspect plus primitif.

Appel: figures de bois et de clous - Heerup: bois, tuyaux, brosses, billes.



Ils vont même plus loin, car ils s'inspirent de la matière elle-même. Toute la vitalité de l'art des Cobristes est basée sur la force et la sensualité de la matière. C'est elle qui engendre la créativité. En rapport avec Cobra, il convient de faire mention des artistes qui participaient aux expositions tenues sous le nom: "Vitalita":

Dubuffet avec ses oeuvres du début - surtout Tapis, Millares, Bram Bogart: emploi de sable, plâtre, mastic, plasticine mélangées à la couleur. Cette matière est appliquée en couches très épaisses dont l'adhésion précaire pose de grands problèmes de conservation

Art abstrait

Il est important de mentionner ici l'art abstrait géométrique qui se développe parallèlement aux expressions artistiques mentionnées plus haut. Ces peintres continuent à faire usage des moyens traditionnels: toile, panneau, couleur à l'huile, mais leur style exacte fait que leur conservation est devenue plus que chez les autres et d'une façon subtile tributaire de l'intégrité de la surface peinte, qui en réalité exige un état de perfection "invariable"! (Mondrian, Van Doesburg, Albers, Vasarely) Aussi, en ce qui concerne la restauration de la sculpture abstraite, il ne s'agit pas seulement de la matière employée, mais surtout de l'exactitude des plans, des directions et des proportions des parties composantes. La moindre déviation dans la forme attaque et détruit l'oeuvre en question, alors que très souvent les éléments qui permettent de connaître l'oeuvre originale font défaut. (Gabo, Gonzales)

Pop-Art 1950 - 1960

Un peu avant 1960 c'est l'essor du Pop-Art qui en principe travaille, en ce qui concerne les matériaux, comme Dada, mais sans les intentions éthiques. Ces artistes se sentent complètement libres, ils sont fascinés par les objets et les matériaux les plus banals, qui appartiennent l'arsenal de la vie quotidienne, les produits de masse, le kitch. (Kienholz, Rauschenberg, Oldenburg etc.)



La dernière décade

Il n'existe plus de limites dans l'emploi des matières. C'est l'anarchie complète. Tous les produits de la société de consommation, les matières les plus hétéroclytes, les objets les plus insolites sont intégrés dans les oeuvres, ou employés tels quels. Ceci peut-être considéré comme la conséquence extrême de ce qui avait commencé avec les dadaïstes. Produits industriels: acier, verre, polyester, plastic, plexiglas.

Matières-naturelles: bois, herbes, plantes, fleurs, feuilles, insectes, papillons, eau, sable (Arte Povera - Pistoletto - Manzoni - Mario Merz).

Matières comestibles et périssables: chocolat, fromage, beurre, sucre (Eat-Art: Beuys, Spoerri, Dieter Rot).

Le procès naturel de ces matières s'oppose en réalité à la conservation. L'atération, au contraire, fait partie intégrante de l'oeuvre. Sa durabilité n'intéresse pas le créateur. Ce besoin de créer des oeuvres extra-picturales et éphémères se retrouve dans l'histoire. En 1933 André Breton disait au sujet de Picasso: "Les choses extérieures y compris celles qu'il avait tirées de lui même il ne les a jamais tenues entre lui-même et le monde que pour des "moments" de l'intercession. Le périssable et l'éphémère à rebours de tout ce qui fait généralement l'objet de la délectation et de la vanité artistique, par lui ont même été recherchés pour eux-mêmes" (Mino-taure 1933, no I, p. 14)

Pour en venir à la restauration je voudrais conclure ce rapport succinct sur une considération générale. L'oeuvre d'art est composée de deux parties: la partie intelligente qui est l'invention, la composition, l'expression. La partie matérielle qui est le medium, les moyens. Le restaurateur se trouve donc devant un double problème. Le premier d'ordre spirituel. L'acte créatif est irremplaçable! Même si l'artiste s'est servi de techniques et de matières traditionnelles connues de la science et que l'on peut reconstituer, le problème de l'"intervention" reste entier. Le second problème est d'ordre pratique mais, non moins important car il existe en fonction du premier. Il s'agit des matières choisies par l'artiste.



Ceci peut paraître paradoxal, mais précisément dans notre société actuelle, au rythme accéléré, l'industrie est sujette à des modifications continuelles. Soit de procédés de fabrication, soit de mode. Certaines matières synthétiques ou autres, certaines objets disparaissent de la circulation. La vulnérabilité des oeuvres contemporaines réalisées avec ces éléments en est devenue encore plus grande.

La tâche du restaurateur est difficile et délicate. Sa responsabilité, combien grande, commence quand celle du conservateur, qui lui confie l'oeuvre à restaurer, s'arrête.

R Hammacher

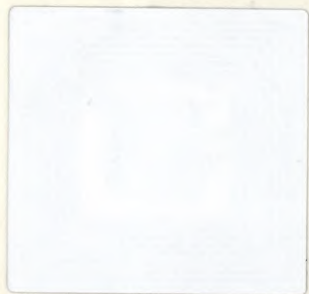
R. Hammacher-van den Bronde
Conservateur en chef de la
section moderne
Musée Boymans-van Beuningen
Rotterdam

0160181

12B 15465







GETTY RESEARCH INSTITUTE



3 3125 01099 4354

